

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

THEORIE DES COLONNES D'ÉCHANGE D'IONS

DEUXIÈME THÈSE

LES STRUCTURES DISSIPATIVES

**Développements récents en Thermodynamique
des Processus Irréversibles**

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le titre de Docteur ès-Sciences Physiques
par **Daniel TONDEUR**
soutenues le
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. LE GOFF, Président
VIGNES, Examineur
VILLERMAUX, Examineur
GUIOCHON, Invité

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

THEORIE DES COLONNES D'ECHANGE D'IONS

DEUXIÈME THÈSE

LES STRUCTURES DISSIPATIVES

Développements récents en Thermodynamique des Processus Irréversibles

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le titre de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Daniel TONDEUR**

soutenues le

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. LE GOFF, Président

VIGNES, Examineur

VILLERMAUX, Examineur

GUIOCHON, Invité

1969

PUBLICATION DE L'INSTITUT DE MATHÉMATIQUES

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

THÈSE

THEORIE DES COLONNES D'ÉCHANGE D'IONS

PAR

LES STRUCTURES DIFFÉRENCIABLES

Développé sous la direction de M. J. VAN DER WAARD

par M. J. VAN DER WAARD

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Leiden

pour obtenir le grade de Docteur en Sciences

le 10 Mars 1964

Président de la Commission: M. J. VAN DER WAARD

1964

par M. J. VAN DER WAARD

Président de la Commission: M. J. VAN DER WAARD

Président de la Commission: M. J. VAN DER WAARD

Président de la Commission: M. J. VAN DER WAARD

1964

ANNEE SCOLAIRE 1967-68DOYEN : M. AUBRYASSESEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mle MATHIEUProfesseurs

MM.

DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique rationnelle	HAINI	Physique
VEILLET	Biologie animale	+BASTICK	Chimie
BARRIOL	Chimie Théorique	DUCHAUFOUR	Pédologie
BIZETTE	Physique	GARNIER	Agronomie
GUILLIEN	Electronique	NEEL	Chimie Organique Indus.
LEGRAS	Mécanique rationnelle	BERNARD	Géologie Appliquée
BOLFA	Minéralogie	+CHAMPIER	Physique
NICLAUSE	Chimie	+GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	+CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	+WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul différentiel & Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	Mme HERVE	Méthodes mathématiques de la physique
SUHNER	Physique Expérimentale		
CHAPON	Chimie Biologique	FELDEN	Physique
HEROLD	Chimie Minérale Indus.	+GOSSE	Mécanique physique
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	+DAVOINE	Physique (ENSMIM)
+MALAPRADE	Chimie	HORN	Physique (1er cycle)
FAIVRE	Physique appliquée	ROCCI	Géologie
		Mme LUMER	Mathématiques
		N...	Chimie biologique
		N...	Mécanique appliquée
		N...	Chimie physique

(+) Professeur titulaire à titre personnel

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie animale
MARI	Chimie (I.S.I.N.)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du solide
FLECHON	Physique P.C.
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
JANOT	Physique P.C. Epinal
JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie appliquée (brasserie)
PAIR	Mathématiques appliquées
BAUMANN	Physique 1er Cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (I.S.I.N.)
DEPAIX	Probabilités & Statistiques
N...	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N...	Mécanique (I.S.I.N.)
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques M.P.
N...	Exploitation minière (E.N.S.M.I.M.)

A MARYSE et GERRY

AVANT-PROPOS

Le texte présenté ici porte sur des travaux effectués en partie au "Sea Water conversion Laboratory" de l'Université de Californie, Berkeley (1964-1966) dans le cadre d'un contrat avec l'"OFFICE OF SALINE WATER", U.S. Department of the Interior ; et en partie au Centre de Cinétique Physique et Chimique du CNRS à Villers-lès-Nancy (1967-1969) dans le cadre d'un contrat du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

A Berkeley, Gerhard KLEIN fut pendant plus de deux ans mon précepteur en matière de recherche. Il eut la patience et prit le temps de m'initier pendant de longues heures, me confiant en même temps ses idées et ses travaux en particulier sur l'échange d'ions. C'est encore à lui que je dois de nombreuses suggestions et critiques concernant mon travail à Nancy et la rédaction de cette thèse. Je lui exprime ici toute ma gratitude, tant pour l'enseignement qu'il m'a prodigué que pour l'amitié dont il m'honore.

Ma reconnaissance va également au Professeur T. VERMEULEN (Université de Californie, Berkeley) à qui je dois ce sujet de recherche, pour ses contributions directes à mon travail, pour l'attention constante et le souci avec lequel il m'a suivi, me permettant et facilitant l'"exportation" de mon sujet et sa réimplantation en France, mais aussi pour la gentillesse avec laquelle il m'a aidé à résoudre les difficultés matérielles à Berkeley.

Je remercie aussi le Docteur F. HELFFERICH (Shell Development Company, Emeryville, Californie) de m'avoir permis d'utiliser dans ce texte un certain nombre de concepts importants qui lui sont dus, et des informations et documents concernant ses travaux qu'il a mis à ma disposition.

Enfin, j'étends mes remerciements à tous les membres du "Sea Water Conversion Laboratory" pour les discussions fructueuses et passionnées et la bonne ambiance, en particulier K. SHILOH, R. CLAZIE, A. GLUECK et le Professeur K. SPIEGLER.

A Nancy, je dois exprimer ma plus vive reconnaissance au Professeur LE GOFF pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire, pour son aide et ses encouragements concernant l'orientation de ma carrière, pour les appuis financiers qu'il a su trouver, et enfin pour ses suggestions et critiques sur le contenu et la rédaction de cette thèse.

Je remercie Monsieur VIGNES, Professeur à l'ENSMIM, et Monsieur VILLERMAUX, Maître de Conférences à l'ENSIC, d'avoir bien voulu faire partie du jury de thèse, et Monsieur GUIOCHON, Maître de Conférences à l'Université de Paris, mon parrain CNRS, d'accepter de s'y joindre.

Je remercie le service d'analyse et de chimie appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache, dirigé par Monsieur CORPEL, et spécialement les responsables de la section d'étude des traitements d'effluents et minerais, Messieurs POTTIER, AROD et PASQUINI, de l'appui financier qu'ils ont bien voulu m'accorder, et des conversations fructueuses que j'ai pu avoir avec eux.

Messieurs MALENGE, TISSIER, DODDS et Mademoiselle ROY m'ont apporté un concours précieux pour la partie calcul de ce travail ; Mademoiselle HENRY s'est chargée avec soin et compétence de la frappe du texte ; enfin, les camarades du Centre de Cinétique m'ont permis de retrouver une ambiance sympathique et chaleureuse. Mes remerciements amicaux leurs sont destinés.

THEORIE DES COLONNES D'ECHANGE D'IONS

PLAN GENERAL

Introduction Générale

Première Partie PROPRIETES GENERALES DES SYSTEMES ORDONNES A
N CONSTITUANTS

Deuxième Partie PROPRIETES GENERALES DES SYSTEMES NON-ORDONNES

Troisième Partie EXEMPLES, APPLICATIONS, DISCUSSION

Conclusion

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a pour but essentiel de présenter les bases d'une théorie unifiée des colonnes d'échange d'ions mettant en jeu simultanément plusieurs espèces ioniques transférables. On considère un modèle idéal qui repose sur les hypothèses suivantes :

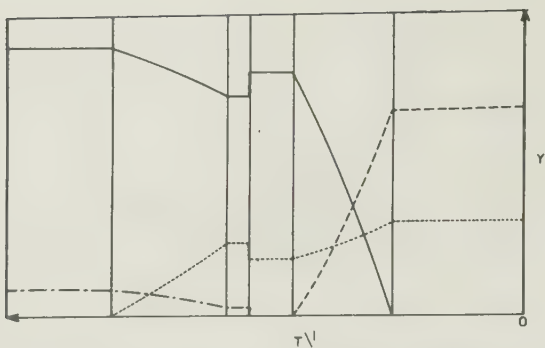
1 - On suppose l'équilibre établi instantanément entre la solution et la résine échangeuse en tout point de la colonne.

2 - On suppose qu'il n'y a pas de réactions secondaires, telles que neutralisation, complexation, précipitation, de sorte que les espèces ioniques sont conservées.

3 - On suppose que l'écoulement se fait dans une seule direction, qu'il n'y a pas de phénomènes de dispersion ou de diffusion dans cette direction et que toutes les quantités caractérisant le processus sont les mêmes dans toute section perpendiculaire à cette direction.

4 - On considère le processus qui consiste à introduire une solution de composition constante dans une colonne où la composition initiale est la même en tous points (ce qui équivaut à changer de façon discontinue la composition de l'alimentation).

Dans le cadre de ce modèle, nous nous proposons d'une part, de trouver des règles qualitatives qui permettent de décrire le comportement des colonnes, d'autre part d'établir une méthode générale d'étude qui permette également le calcul des caractéristiques essentielles des processus. Pour illustrer ces deux objectifs, considérons la figure ci-dessous. Elle représente schématiquement un "profil de concentration" pour un système à quatre constituants, c'est à dire la distribution des concentrations de ces constituants à un instant donné dans la colonne le long de la direction de l'écoulement. Ce profil a été obtenu sur la base du modèle défini par les hypothèses ci-dessus.



On observe que ce profil est constitué par une alternance de zones où les concentrations sont constantes (paliers) et de zones où les concentrations varient de façon monotone (transitions). On peut alors se poser des questions telles que :

- 1° - Pourquoi y a-t-il des paliers ?
- 2° - Pourquoi y a-t-il plusieurs transitions ? Quel est en général le nombre de transitions ?
- 3° - Pourquoi les sens de variations des concentrations différent-ils d'une transition à l'autre ? A quelles règles obéissent-ils ?
- 4° - Pourquoi y a-t-il des transitions où la variation de concentration est continue et d'autres où elle est discontinue ?
- 5° - Pourquoi différentes concentrations s'annulent-elles en des points différents du profil ?
- 6° - Quel est l'effet de l'état initial de la colonne, de la composition de l'alimentation, du nombre d'espèces ioniques, sur l'allure d'un tel profil ?

etc...

Autant de questions d'ordre qualitatif auxquelles nous allons essayer d'apporter des réponses mathématiques. Enfin, on se demandera aussi : comment peut-on calculer de tels profils, et par conséquent prédire quantitativement le comportement d'une colonne qui se conformerait à ce modèle ?

Dans la première partie de ce travail, nous traiterons des questions posées ci-dessus dans le cas général d'un système comportant un nombre quelconque de constituants, mais sur lequel nous aurons fait certaines hypothèses concernant les relations d'équilibre. Spécifiquement, nous considérons essentiellement des systèmes dont les équilibres

obéissent à la loi générale d'action de masse. De plus, nous faisons l'hypothèse que ces systèmes sont "ordonnés", c'est à dire que les espèces ioniques se classent dans un ordre invariable d'"affinité" pour la résine échangeuse. Les développements présentés sont basés entièrement sur des arguments d'analyse algébrique.

La deuxième partie a pour but de lever l'une ou l'autre, ou les deux restrictions concernant les relations d'équilibre mentionnées ci-dessus, tout au moins pour les systèmes ternaires. Nous montrerons d'abord que les systèmes régis par la loi d'action de masse ne sont pas nécessairement ordonnés. Puis nous proposerons une méthode d'étude des systèmes ternaires non-ordonnés, basée sur des arguments topologiques, et qui ne fait pas intervenir la forme spécifique des relations d'équilibre. Enfin, on essayera de généraliser les résultats aux systèmes à n constituants.

La troisième partie est consacrée à la discussion du modèle utilisé : son domaine d'application est illustré par des exemples ; nous discuterons la validité des hypothèses faites et leur incidence sur les résultats ; enfin les extensions possibles et souhaitables de la théorie, seront envisagées.

PREMIERE PARTIE

PROPRIETES GENERALES DES SYSTEMES ORDONNES A N CONSTITUANTS

RESUME

I - INTRODUCTION

II - NOTIONS GENERALES

- A - Variables de base
- B - Equations de base
- C - Histoires et profils de concentration
- D - Définition de l'affinité et d'un système ordonné

III - TRANSFORMATION DES EQUATIONS DE BILAN

- A - Nouvelles variables d'espace
- B - Forme réduite des équations de bilans
- C - Types de solutions des équations de bilan
- D - Combinaison des variables d'espace
- E - Conditions internes

IV - CONSEQUENCES DE LA TRANSFORMATION

- A - Le paramètre de percolation
- B - Vitesse de propagation des compositions
- C - Caractère stable ou dispersif des transitions
- D - Représentations du processus d'échange

Courbes de partage
Profils et histoires réduits
Diagramme d'état et chemins d'échange

- E - Notion de cohérence

V - L'EQUATION CARACTERISTIQUE

- A - Forme explicite
- B - Forme générale
- C - Forme particulière
- D - Propriétés de la forme particulière
- E - Espèces absentes - Valeurs propres aux limites

VI - PROPRIETES GENERALES DES SOLUTIONS

- A - Existence et multiplicité des solutions continues
- B - Construction des solutions continues
- C - Solutions discontinues
- D - Constitution des profils et histoires - Trajets d'échange

VII - PROPRIETES DES PROFILS REDUITS ET DIAGRAMMES D'ETAT

- A - Théorèmes des transitions
- B - Théorèmes des annulations
- C - Théorèmes des pentes
- D - Propriétés particulières des diagrammes d'état

Théorèmes des faces

Théorème des arêtes

Théorème des éléments caractéristiques

VIII - APPLICATION DES THEOREMES A LA CONSTRUCTION DES PROFILS

- A - Classification des profils
- B - Construction des profils

IX - SYSTEMES A FACTEURS DE SEPARATION CONSTANTS

- A - Introduction
- B - Nouvelles solutions
 - 1 Equations des transitions
 - 2 Relations entre concentrations limites
 - 3 Equations des chemins d'échange
 - 4 Calcul des concentrations limites
 - 5 Correspondance entre transitions et concentrations limites
 - 6 Construction d'une transition à partir d'une composition donnée
 - 7 Similitude de la fonction G et des solutions de HELFFERICH et DAVISON
 - 8 Construction des zones intermédiaires
 - 9 Traitement des discontinuités

X - CONCLUSION

NOTATIONS

REFERENCES

R E S U M E

On présente une synthèse des aspects fondamentaux de la théorie mathématique des colonnes d'échange d'ions. Le modèle étudié est basé principalement sur l'hypothèse de l'équilibre instantané entre les deux phases en présence, et sur la notion de système ordonné (système où les espèces peuvent être classées dans un ordre invariable par "affinité" pour la résine échangeuse).

On considère des systèmes mettant en jeu un nombre quelconque d'espèces transférables interagissantes (équilibres non-linéaires) et dont les valences peuvent être différentes.

Un traitement mathématique général fournit la base d'une méthode de calcul du déroulement du processus d'échange. Il conduit à démontrer les propriétés fondamentales des représentations de ce processus (profils et chemins d'échange), qui permettent alors d'identifier, de classer et d'étudier les nombreux comportements possibles.

I - INTRODUCTION

Cette première partie a pour objet l'étude, dans le cadre du modèle défini dans l'introduction générale, des propriétés des *systèmes ordonnés d'espèces distinctes*. Par "espèces distinctes", on entend des espèces qui ont des "affinités" différentes pour la résine échangeuse. On qualifie d'ordonné un système pour lequel ces affinités se classent dans un ordre invariable, quelle que soit la composition. Ces définitions seront précisées dans le texte. Les systèmes ordonnés, et en particulier parmi eux, les systèmes à facteurs de séparation constants, sont apparemment les seuls ayant reçu une attention considérable, bien qu'en fait, la notion même de système ordonné n'ait jamais été explicitée. Certaines propriétés présentées ici recouvrent des résultats antérieurs, la plupart établis pour l'adsorption, que l'on s'efforcera d'intégrer à la présente théorie, et qui sont rappelés ci-dessous.

WILSON (41) établit la forme des bilans de matière qui s'applique au modèle étudié ici. DE VAULT (10) modifia cette forme de façon à inclure l'influence de la porosité et SMIT (39) inclut l'effet d'une variation de la porosité en fonction de la quantité adsorbée. DE VAULT (10) fut le premier à essayer de traiter de manière générale les bilans de matière. Il put montrer l'existence de deux types de fronts (transitions stables et transitions dispersives). Il proposa une méthode de calcul de l'évolution au cours du temps d'un profil de composition initialement connu. Cette méthode ne semble pas avoir été mise en pratique à ce jour.

Parmi les premières contributions à la théorie des colonnes chromatographiques, celle de GLUECKAUF, dans une série de 7 articles (8, 9, 38), est sans conteste la plus importante et inspire les travaux présentés ici. Dans le premier de ces articles (8), il présente des solutions analytiques pour l'adsorption de 2 et 3 espèces distinctes, dont l'équilibre est régi par l'isotherme de LANGMUIR ; il applique ensuite ces solutions à l'étude de processus chromatographiques complexes. On verra que ces solutions sont analogues à celles plus générales, présentées dans le dernier chapitre de ce travail. Dans le dernier de cette série d'articles (38), GLUECKAUF reprend d'une façon systématique les solutions pour l'adsorption de deux espèces. Il présente deux règles, l'une concernant l'exis-

tence de paliers de concentration, l'autre les sens de variations de certaines concentrations, en relation avec la nature stable ou dispersive des transitions. On verra dans le présent texte les formes généralisées de ces règles (théorèmes des transitions et des pentes). D'autre part, il montre que le processus d'échange peut être étudié dans un "diagramme des caractéristiques" où les solutions des bilans sont représentées par des "chemins caractéristiques" linéaires. L'étude des propriétés de ces diagrammes est la base de la méthode utilisée dans la deuxième partie de ce travail.

Les résultats de GLUECKAUF, pour les systèmes régis par l'isotherme de LANGMUIR, ont reçu un début de généralisation par DAVISON (40). Ce développement remarquable, publié en discussion de l'article de GLUECKAUF (38), semble malheureusement être resté méconnu. DAVISON montre que les deux règles de GLUECKAUF s'appliquent à un nombre quelconque de constituants. Il montre aussi que par un changement de variables adéquat, on peut remplacer les concentrations par des nouvelles variables S_i telles que dans un diagramme où les coordonnées sont les S_i , les transformés des chemins caractéristiques forment un réseau orthogonal. La signification de cette propriété apparaîtra ultérieurement, et plus particulièrement dans la deuxième partie de ce travail.

Dans un article de OFFORD et WEISS (42), ainsi que dans ceux de GLUECKAUF (38) et DAVISON (40), on trouve à l'état embryonnaire, l'idée que les solutions générales sont obtenues à partir d'une "équation caractéristique" dont les solutions correspondent à diverses familles de chemins caractéristiques. Cette idée fut reprise parallèlement par RACHINSKII (7) et KLEIN et al. (1,3), et appliquée à des relations d'équilibre générales.

Le premier, en raison d'une erreur d'interprétation, ne put tirer les conséquences de sa théorie, alors que KLEIN n'en fait qu'une exploitation partielle. L'étude des propriétés des solutions de l'équation caractéristique est la base du présent texte.

Les systèmes d'échange d'ions régis par des lois d'équilibre du type "facteur de séparation constant" ont été traités de manière entièrement analytique par TONDEUR et KLEIN (2,4) et HELFFERICH (5,6). Les premiers ont étudié plus particulièrement les systèmes de 3 et 4 espèces ioniques (analogues à l'adsorption de 2 et 3 constituants), en présentant de nombreux exemples numériques, et en inventoriant les différents comportements possibles. Les résultats de cette étude sont résumés dans le dernier chapitre de cette première partie. Les formules données par HELFFERICH permettent le calcul direct des profils de concentration quel que soit le nombre d'espèces présentes. Cet auteur développe également l'utilisation du diagramme des caractéristiques pour les systèmes à plus de trois constituants. Ces traitements mathématiques sont au départ tout à fait analogues à ceux suggérés par DAVISON (40), et peuvent en être considérés comme des généralisations. Par ailleurs, HELFFERICH présente un

certain nombre de notions nouvelles (cf. ci-dessous : cohérence) et a mis au point des méthodes permettant de traiter numériquement des situations où les conditions initiales varient de façon quelconque (6).

L'objet de cette première partie est de regrouper l'ensemble de ces résultats, de les unifier, de leur donner des énoncés nouveaux plus concis et plus généraux, d'en identifier les limitations, et enfin, de les étayer par des développements mathématiques qui permettent d'étendre considérablement leur domaine de validité, et de mettre à jour de nouvelles propriétés. En particulier, la plupart des travaux cités précédemment s'appliquent essentiellement aux systèmes à facteurs de séparation constants ou à isothermes de LANGMUIR. Nous considérerons ici en général des relations d'équilibre du type "action de masse" mettant en jeu des exposants (et dont le facteur de séparation est un cas particulier).

II - NOTIONS GENERALES

Cette section a pour but de rappeler un certain nombre de notions de base, utilisées couramment par les auteurs antérieurs.

A - Variables de base

Le comportement de la colonne d'échange d'ions sera décrit à l'aide de "variables d'état" et de "variables d'espace".

Les *variables d'état* seront les fractions équivalentes des diverses espèces dans la solution et la résine, définies respectivement par :

$$\begin{aligned}x_k &= c_k / C \\ y_k &= q_k / Q\end{aligned}\tag{1}$$

où c_k et q_k sont les concentrations de l'espèce ionique k dans la solution et la résine, respectivement ; C est la concentration totale de la solution, Q la capacité d'échange de la résine par unité de volume, exprimées en unités cohérentes de sorte que x_k et y_k soient sans dimensions (par exemple : équivalents/litre).

Les *variables d'espace* seront une mesure du temps et une mesure de position le long de la direction de l'écoulement. Comme *variable de position*, plutôt qu'une distance, on pourra prendre, comme l'a suggéré SILLEN (25), la capacité d'échange en amont de la section considérée, exprimée en équivalents-grammes :

$$u = Qv\tag{2}$$

où v est le volume de colonne en amont de la position à repérer, et Q est supposé constante. Cette définition a l'avantage de tenir compte implicitement de variations de la section de la colonne.

Avec l'hypothèse de l'équilibre établi instantanément entre solution et résine, le temps n'intervient pas explicitement comme variable, et on peut mesurer l'avancement du processus à l'aide de la quantité

de solution ayant pénétré dans la résine. Il est commode de prendre comme origine des temps, pour chaque section de la colonne, le moment où le front de solution traverse cette section (31). La variable de temps peut alors être définie par :

$$U = C (V - v\epsilon) \quad (3)$$

où V est le volume de solution d'alimentation introduit dans la colonne, ϵ est la porosité du lit; C et ϵ sont supposés constants; U est exprimé en équivalents-grammes. Le premier terme de cette expression correspond à la quantité d'alimentation introduite dans la colonne, et le deuxième terme correspond à la quantité de solution interstitielle en amont de la section considérée. On note que la forme de U tient compte implicitement de variations du débit d'alimentation.

B - Equations de base

On désignera par n le nombre total d'espèces ioniques mises en jeu. En toute section de la colonne, les équations qui régissent le processus sont alors :

$$1. \text{ deux relations "stoechiométriques"} \\ \sum_{k=1}^n x_k = \sum_{k=1}^n y_k = 1 \quad (4)$$

la sommation s'étendant à toutes les espèces.

2. $n-1$ relations d'équilibre indépendantes entre les x et les y . Certains des développements qui suivent ne font pas intervenir la forme spécifique de ces relations. On s'intéressera cependant particulièrement aux relations de la forme de la loi d'action de masse, généralement utilisées pour l'échange d'ions :

$$\left(\frac{y_i}{x_i}\right)^{v_j} / \left(\frac{y_j}{x_j}\right)^{v_i} = K_j^i \quad (5)$$

v_i et v_j sont les valences des ions i et j respectivement, ou éventuellement des coefficients empiriques ; K_j^i sera appelé coefficient d'équilibre entre les espèces i et j , et sera supposé constant.

Dans le cas particulier où les valences de toutes les espèces sont égales à 1, le coefficient d'équilibre est désigné par α_j^i et appelé le *facteur de séparation*.

3. $n-1$ bilans de matière indépendants, qui pour un constituant quelconque, s'écrivent (10) :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_V + \frac{Q}{C} \left(\frac{\partial y}{\partial V}\right)_V + \epsilon \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_V = 0 \quad (6)$$

Ces bilans sont valables pour des distributions continues des compositions. On a montré qu'avec l'hypothèse d'équilibre instantané, des discontinuités de concentrations pouvaient exister, régies par les bilans suivants, écrits pour tout constituant :

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{U}{u} = \left(\frac{\partial U}{\partial u} \right)_D = \frac{C}{Q} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial v} \right)_D - \epsilon \right] \quad (7)$$

où Δy et Δx désignent les différences de concentration entre les deux bornes de la discontinuité (10,25), et l'indice D réfère à la discontinuité.

4. Des "conditions initiales" qui expriment l'état initial en tout point de la colonne et la composition de l'alimentation. Conformément à la cinquième hypothèse, ces conditions s'écrivent :

$$U = 0, u \geq 0 : x = \bar{x}, y = \bar{y}$$

$$u = 0, U > 0 : x = \underline{x}, y = \underline{y}$$

où $\bar{x}$ et $\bar{y}$ désignent la composition initiale dans la colonne, $\underline{x}$ la composition de l'alimentation et $\underline{y}$ la composition en équilibre avec celle-ci.

C - Histoires et profils de concentration

Le cours du processus d'échange en une position donnée de la colonne (par exemple, à la sortie) peut être représenté par une "histoire" de composition, en portant les concentrations à cette position en fonction du temps, ou de la quantité de solution, ou de la variable U.

A un instant donné, l'état de la colonne peut être représenté par un "profil" de composition, en traçant la distribution des concentrations en fonction de la position. On utilise également (30,31) les termes *isoplane* et *isochrone* pour histoire et profil respectivement.

A priori, l'ensemble du processus pourrait donc être représenté par un réseau d'histoires ou de profils. On verra, ci-dessous, qu'une simplification importante peut être apportée à cette représentation.

D - Définition de l'affinité et d'un système ordonné

L'affinité d'une espèce i pour la résine sera mesurée par le rapport de partage y_i/x_i . On dira que le système des espèces ioniques est ordonné dans un domaine de composition lorsque pour toute composition de ce domaine, on peut écrire la séquence d'inégalités :

$$\frac{y_1}{x_1} > \frac{y_2}{x_2} > \dots > \frac{y_n}{x_n}$$

où les indices 1, 2, ... n désignent chacun une espèce ionique déterminée.

Par la suite, on affectera toujours les indices croissants 1, 2, 3, ... n aux constituants dans l'ordre de leurs rapports de partage y/x décroissants, et on supposera qu'il ne peut y avoir deux constituants dont les rapports de partage sont égaux pour toute composition (hypothèse des espèces distinctes).

III - TRANSFORMATION DES EQUATIONS DE BILAN

Dans cette section, des définitions plus générales des variables d'espace sont données, qui permettent de tenir compte de certaines variations des conditions initiales et d'alimentation. On montre que les bilans de matière, avec ces nouvelles variables, peuvent être mis sous la même forme qu'avec les variables classiques. Enfin, on montre comment une combinaison de ces variables d'espace permet de réduire les équations aux dérivées partielles en équations différentielles ordinaires.

A - Nouvelles variables d'espace

Nous suggérons ici qu'il est possible dans certaines conditions de définir les variables d'espace d'une manière encore plus générale ; on définira la rétention W_u (volume de liquide interstitiel en amont d'une section donnée) :

$$W_u = \int_0^v \varepsilon (v) dv \quad (1')$$

la variable de position :

$$u = \int_0^v Q (v) dv \quad (2')$$

la variable de temps :

$$U = \int_0^V C (V) dV - \int_{V-W_u}^V C (V) dV = \int_0^{V-W_u} C (V) dV \quad (3')$$

Les définitions 1', 2', 3' permettent de tenir compte implicitement de variations de la section de la colonne, de la capacité unitaire Q et de la porosité ε en fonction de la position dans la colonne, et de variations du débit d'alimentation et de la concentration totale C en fonction du temps, à condition que ces facteurs n'influent pas sur les relations d'équilibre.

REMARQUES

1 - Les coefficients d'équilibre sont surtout sensibles aux variations de la concentration totale C ; cependant, dans le cas d'espèces ioniques de valences égales, cette influence peut être faible ou nulle dans d'assez larges domaines de concentration.

2 - On verra plus loin que l'utilisation de ces définitions des variables d'espace *n'entraîne aucune complication* du traitement mathématique des équations régissant le processus.

3 - On vérifie que l'ensemble des équations 1', 2', 3' se réduit bien aux équations 2 et 3 lorsque C, Q et ϵ sont constants, et que l'on a $U = 0$ pour $V = W_u$, c'est à dire que l'origine des temps correspond bien au passage du front.

4 - Dans l'expression 3', les deux intégrales dans le membre du milieu ont respectivement la même signification que les deux termes de l'équation 3.

5 - Seules des variations de la concentration totale peuvent être prises en considérations, et *non des variations de la composition*, définie par les fractions ioniques des ions respectifs.

B - Forme réduite des équations de bilan

Si dans le bilan de matière différentiel exprimé par l'équation 6, on fait les changements de variables définis par les équations 1', 2', 3', on obtient :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_V + \left(\frac{\partial y}{\partial U} \right)_u = 0 \quad (8)$$

Le détail de ces changements de variables est développé dans l'appendice A. Cette forme est celle obtenue déjà par SILLEN (25) et d'autres auteurs (41), mais à partir des variables d'espace classiques définies par les équations 2 et 3. L'introduction des variables généralisées n'entraîne donc aucune complication de la formulation mathématique des bilans de matière différentiels.

On peut montrer par ailleurs que les bilans pour les discontinuités exprimés sous la forme 7 restent valables également avec les variables généralisées (Appendice A), étant entendu que toutes les grandeurs sont évaluées à la discontinuité.

C - Types de solution des équations de bilan

Considérons pour une valeur donnée V_0 de V , le profil de concentration dans la colonne. Les relations entre les $2n$ variables d'état et la variable de position u , sont au nombre de $2n$. Dans la colonne, une concentration ne peut donc varier indépendamment. Il en résulte que si une concentration est constante, les autres le sont également, en général. De même si une concentration varie, les autres varient de façon concomitante (10). (Des exceptions peuvent se produire pour des compositions singulières). Ces conclusions sont applicables à condition que l'hypothèse des espèces distinctes soit satisfaite. De plus, la variation est de même nature, continue ou discontinue, pour tous les constituants.

L'équation de bilan 8 possède évidemment la solution banale $\partial x_k / \partial u = \partial y_k / \partial U = 0$, qui correspond soit à un pic ou creux de concentration, soit à un *palier* des concentrations de l'espèce k (concentrations constantes dans une zone de longueur finie). En vertu des remarques faites ci-dessus, les concentrations des autres constituants sont alors constantes. On pourra donc parler de pic ou de paliers de composition (une composition étant un ensemble de concentration coexistant en un même point de la colonne).

Lorsque les dérivées dans l'équation 8 ne sont pas nulles, les concentrations de l'espèce k varient, ce qui entraîne que les concentrations de toutes les autres espèces varient. On a donc une distribution de composition, et la zone correspondante dans la colonne sera appelée *transition continue*. Dans les cas où s'applique la relation 7, on parlera de *transition discontinue*.

D - Combinaison des variables

SILLEN (25) a montré que l'on pouvait transformer l'équation aux dérivées partielles 8 en équation différentielle ordinaire, en combinant les variables d'espace. Pour ce, on suppose à priori que les solutions de ces équations peuvent s'exprimer en fonction d'une variable réduite unique (25,19). On montrera de plus ici qu'on peut envisager d'autres combinaisons que celle de SILLEN.

L'hypothèse ci-dessus est plausible du fait de l'absence de grandeurs de temps et de longueurs caractéristiques. Les conditions initiales ne dépendent pas du temps ni de la variable de position. Cette absence de grandeurs caractéristiques n'est pas une condition suffisante pour assurer la possibilité d'une combinaison des variables, cependant une telle hypothèse est utilisée couramment dans certains problèmes de mécanique des fluides qui présentent des analogies formelles avec le problème traité ici (24,35 par exemple).

Un ensemble de conditions nécessaires et suffisantes pour qu'il existe une solution par combinaison des variables est que les

équations et les conditions initiales puissent s'exprimer en fonction d'une variable unique, et que le système ainsi défini ait une solution.

Soit $T(u, U)$ une variable telle que les solutions des bilans soient de la forme :

$$\begin{aligned} x &= x(T) \\ y &= y(T) \end{aligned} \quad (\text{pour tout constituant}) \quad (9)$$

On peut alors écrire :

$$\frac{\partial x}{\partial u} = \frac{dx}{dT} \frac{\partial T}{\partial u} ; \quad \frac{\partial y}{\partial U} = \frac{dy}{dT} \frac{\partial T}{\partial U}$$

et en reportant ces expressions dans l'équation 8 :

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{\partial T / \partial u}{\partial T / \partial U} \quad (\text{pour tout constituant}) \quad (10)$$

En écrivant que dy/dx est nécessairement une fonction de T seul, soit $g(T)$, on obtient une condition que doit satisfaire la variable T :

$$\frac{\partial T}{\partial u} + g(T) \frac{\partial T}{\partial U} = 0$$

Une forme possible de T qui satisfait l'équation ci-dessus est celle de SILLEN :

$$\boxed{T = \frac{U}{u}} \quad (11)$$

mais d'autres formes sont possibles à priori, en particulier la suivante :

$$T = \frac{U+a}{u+b}$$

où a et b sont des constantes.

L'étude et l'exploitation de telles combinaisons, pour des processus chromatographiques en particulier, feront l'objet de publications ultérieures. Ici, nous ne nous intéresserons qu'à la forme 11, grâce à laquelle l'équation 10 devient :

$$\boxed{\frac{dy}{dx} = T} \quad (\text{pour tout constituant}) \quad (12)$$

et le bilan pour les discontinuités 7 s'écrit :

$$\boxed{\frac{\Delta y}{\Delta x} = T} \quad (\text{pour tout constituant}) \quad (13)$$

Les conditions initiales s'écrivent :

$$T = 0 : x = \bar{x} ; y = \bar{y}$$

$$1/T = 0 : x = \underline{x} ; y = \underline{y}$$

La variable réduite T utilisée, définie par l'équation 11, permet donc d'exprimer les équations de bilan et les conditions initiales en fonction de T seul. On cherchera plus loin à construire des solutions de ces équations.

E - Conditions internes

On peut considérer T comme fonction de x (ou y) par l'intermédiaire des équations 9. Si cette fonction est continue et dérivable dans un certain domaine, l'équation 12 définit alors dans ce domaine une famille de courbes à un paramètre dans le plan y, x (voir par exemple (17) ou (18)). Le fait de fixer un point (x, y) par des conditions initiales suffit à fixer le paramètre et donc à déterminer la courbe.

Or l'une ou l'autre des conditions initiales fixe à la fois un point de la courbe et la pente de la courbe en ce point. Ces conditions réunies sont trop restrictives, et en général, les solutions de l'équation 12 ne satisferont ni l'une ni l'autre des conditions initiales. Cela ne signifie pourtant pas que notre combinaison des variables est inadéquate. En effet, les conditions initiales peuvent être satisfaites par la solution banale. On aurait donc, à l'entrée de la colonne, un palier correspondant à la composition de l'alimentation ; de même, dans les parties de la colonne non atteintes par la solution, on a un palier correspondant à la composition initiale, résultats prévisibles d'un point de vue physique.

Ces paliers sont adjacents à des transitions régies par l'équation 12 ou l'équation 13. Il y a donc passage de la solution banale à la solution non-banale, du palier à la transition. En raison de remarques faites précédemment, ce passage doit être simultané pour tous les constituants (c'est à dire qu'il se fait à la même valeur de T). De plus, la transition doit passer par la composition du palier. L'ensemble de ces deux contraintes sera appelé "conditions aux limites internes" du système, ou *conditions internes*. Les conditions initiales ci-dessus pourront être appelées conditions externes.

Les conditions externes ne sont donc pas les conditions aux limites des bilans différentiels, mais ne font que déterminer les paliers extrêmes d'un profil. Les conditions à adjoindre aux bilans différentiels sont les conditions internes, qui sont en général elles-mêmes inconnues.

IV - CONSEQUENCES DE LA TRANSFORMATION

Ce chapitre a pour but d'abord d'attirer l'attention sur l'importance de la quantité T introduite au chapitre précédent, et de rappeler ses diverses interprétations et utilisations ; ensuite, d'illustrer les conséquences de la simplification des bilans de matière sur les représentations des processus d'échange ; enfin, de montrer que la notion de cohérence, due à HELFFERICH qui l'introduit à partir de bases différentes, apparaît comme une conséquence immédiate du traitement mathématique du chapitre précédent.

A - Le paramètre de percolation (anglais : throughput parameter)

La quantité $T = U/u$, que nous appellerons "paramètre de percolation", a été introduite par SILLEN (25) et HIESTER et VERMEULEN (19). Elle est égale au rapport de la quantité de solution d'alimentation ayant traversé une section donnée de la colonne, à la quantité d'échangeur en amont de cette position, toutes deux exprimées en équivalents. On peut dire qu'elle mesure l'avancement du processus de percolation. On notera que le rapport U/u apparaissait déjà dans le bilan de matière pour les discontinuités, l'équation 7.

B - Vitesse de propagation des compositions

A une valeur de T correspond, en vertu des équations 9, une "composition" constituée par un ensemble de concentrations déterminées. Considérons deux sections de la colonne, définies par les valeurs u_1 et u_2 de la variable de position. En ces deux positions, la composition est la même à des temps tels que la valeur de T est la même, c'est à dire quand ces sections auront été traversées par des quantités respectives U_1 et U_2 de solution telles que $U_1/u_1 = U_2/u_2$; on peut donc parler de la "propagation" de cette composition d'un point à un autre de la colonne. En écrivant :

$$T = \frac{U_1}{u_1} = \frac{U_2}{u_2} = \frac{U_1 - U_2}{u_1 - u_2}$$

on note que $1/T$ est égal au rapport du déplacement de la composition à l'incrément correspondant de la variable de temps. C'est donc essentiellement une mesure de la vitesse de propagation de la composition ; cette interprétation de T apparaît également pour les transitions discontinues, dont la vitesse est donnée par l'équation 7.

C - Caractère stable ou dispersif des transitions

On a vu précédemment que les transitions pouvaient être de nature continue ou discontinue. L'interprétation de T permet de dégager un autre caractère de ces transitions. En effet, une transition discontinue se propage globalement à une vitesse donnée par l'équation 7, en conservant sa forme discontinue. On dira que la transition discontinue est une *transition stable*. Par contre, chaque composition d'une transition continue se déplace avec sa vitesse propre, et la distribution dans la colonne sera de plus en plus dispersée. On dira que la transition continue est une *transition dispersive*.

L'existence de ces deux types distincts de transitions n'est pas limitée aux conditions d'équilibre. En présence d'effets cinétiques, on pourra également observer des transitions dispersives et des transitions stables (c'est à dire qui se propagent sans changement de forme) (19).

D - Représentations du processus d'échange

Courbes de partage

Dans le cas d'échange entre *deux espèces* ioniques uniquement, les relations 4 et 5 établissent une correspondance biunivoque entre y et x pour l'un des constituants. La courbe $y(x)$ est l'isotherme d'échange ou la courbe de partage entre les deux espèces. Lorsque des échanges ont lieu simultanément entre *plus de deux espèces*, ces mêmes relations 4 et 5 ne suffisent plus à établir une telle correspondance biunivoque. Cependant, l'existence des relations 9 permet en principe d'exprimer l'une quelconque des variables d'état en fonction d'une autre. En particulier, on peut tracer les courbes représentant y_i en fonction de x_i pour tout constituant i . Les relations 9 constituent une représentation paramétrique de ces courbes, le paramètre T en un point donné étant égal à la pente de la courbe en ce point. GLUECKAUF (9) donne à ces courbes le nom de *pseudo-isothermes*. Le terme "courbes de partage" correspond à la nomenclature classique^{en} chromatographie. L'ensemble des courbes de partage pour une transition donnée est représenté sur la figure 1.

Profils et histoires réduits

On appellera histoire de composition réduite (ou isoplane

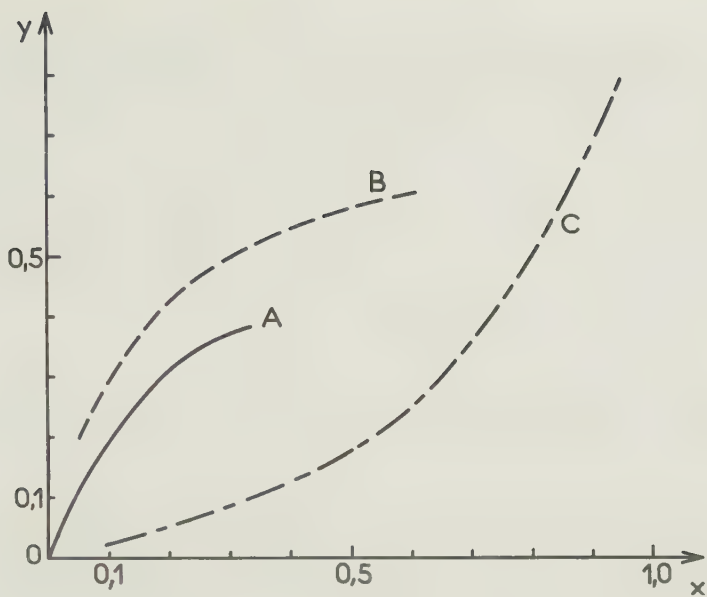


Fig. 1

Exemple de courbes de partage pour la deuxième transition d'un système ternaire

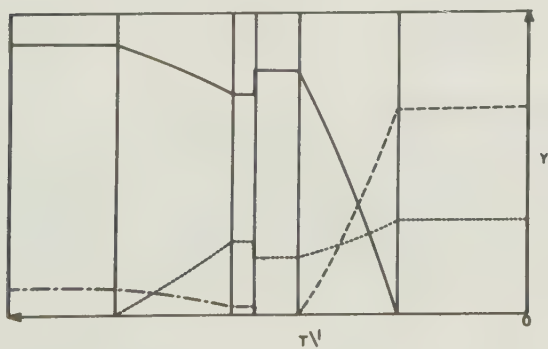


Fig. 2

Profil réduit schématique pour un système à 4 constituants

réduite) la représentation de la distribution des compositions en fonction de T (qui est proportionnel à U , la variable de temps). On appellera profil de composition réduit (ou isochrone réduite) la distribution des compositions en fonction de $1/T$ (proportionnel à u , la variable de position).

Un profil ou une histoire sont nécessairement composés de solutions des bilans de matière, donc, à priori, de paliers, et de transitions. Ces représentations sont uniques et contiennent implicitement les réseaux d'histoires ou de profils ordinaires définis précédemment. Elles sont donc très commodes pour représenter globalement le processus de percolation et d'échange. Un profil réduit est évidemment convertible en histoire réduite et réciproquement.

Dans la suite, on utilisera uniquement les profils. Un profil réduit peut être considéré comme une image figée de la colonne, mais aussi comme un profil de vitesse de propagation, puisque ces vitesses sont mesurées par $1/T$.

La figure 2 représente schématiquement un tel profil réduit pour un système à 4 constituants. On y a illustré les paliers, les transitions continues et discontinues, l'annulation des concentrations de deux constituants. Dans cette figure, l'extrémité à $1/T = 0$ correspond à $u = 0$, donc à l'entrée de la colonne. Pour une section de la colonne qui n'a pas été atteinte par le liquide, on a $U = 0$, donc $1/T = \infty$. Dans une telle représentation, on ne fait aucune hypothèse sur la longueur de la colonne. Le fait qu'elle ait une longueur finie aboutit simplement à couper un morceau à l'extrémité aval du profil. En effet, l'extrémité aval de la colonne correspond à une valeur donnée de u , soit u_0 . Pour cette extrémité, on a donc $1/T = u_0/U$ qui est fonction décroissante de U . A mesure que l'on alimente la colonne, l'extrémité aval de la colonne se déplace donc vers la gauche sur le profil, ce qui signifie que ce profil se déplace globalement vers la sortie de la colonne, et son extrémité aval est progressivement éliminée.

Diagramme d'état et chemins d'échange

On obtient une autre représentation du processus en portant dans un espace cartésien les variables d'état relatives à l'une des phases, par exemple $n-1$ concentrations dans la résine échangeuse, $y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$. Un tel espace est appelé *espace d'état* et la représentation est le *diagramme d'état* ou diagramme des caractéristiques (38). La dimension de l'espace d'état est $n-1$.

En vertu des relations 4, et pour faire jouer un rôle symétrique à tous les constituants, on utilisera comme diagramme d'état une forme généralisée du triangle équilatéral de GIBBS pour les systèmes ternaires. C'est à dire qu'on attachera un système de coordonnées à un polytope régulier à n sommets dans un espace à $n-1$ dimensions. Chaque sommet représente l'un des constituants seul, les arêtes joignant deux

sommets sont les systèmes binaires, etc...

Les équations 9 définissent paramétriquement dans l'espace d'état un *chemin d'échange* ou chemin caractéristique (38) unidimensionnel, qui représente la suite des compositions dans une distribution continue. Pour les systèmes à plus de 3 constituants, on pourra représenter les courbes y_i (y_n), y_2 (y_n), etc... du polytope. Un exemple de diagramme d'état ternaire est donné par la figure 3, avec un réseau de chemins d'échange.

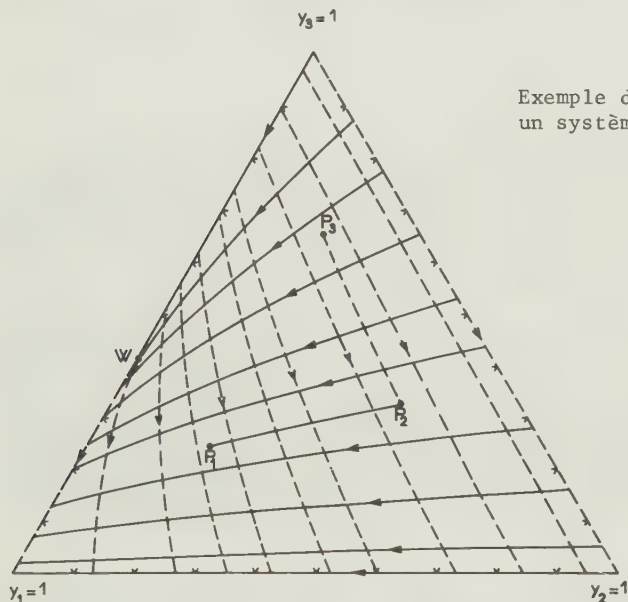


Fig. 3

Exemple de diagramme d'état pour un système ternaire

On notera l'analogie de cette représentation avec celles utilisées par exemple en distillation (21), pour les réactions chimiques simultanées (22), en mécanique non linéaire et en contrôle des systèmes dynamiques (17,18) (où on utilise la terminologie : espace de phase pour espace d'état, trajectoires pour chemins), et pour d'autres processus en lit fixe (32). GLUECKAUF (9,38) fut le premier à appliquer cette représentation à l'échange d'ions.

E - Notion de cohérence

On peut aboutir à l'interprétation de T comme l'inverse d'une vitesse de façon plus rigoureuse et moins intuitive en définissant la vitesse de propagation d'une concentration x , comme la dérivée (à x constant) de la variable de position par rapport à la variable de temps :

$$r_x = \text{vitesse de } x = \left(\frac{\partial u}{\partial U}\right)_x$$

En écrivant une relation cyclique pour x donné et constant, on tire :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial U}\right)_x = - \frac{(\partial x / \partial U)_u}{(\partial x / \partial u)_U}$$

Si les équations 9 sont valables :

$$- \frac{\partial x / \partial U}{\partial x / \partial u} = - \frac{(dx/dT) (\partial T / \partial U)}{(dx/dT) (\partial T / \partial u)} = - \frac{\partial T / \partial U}{\partial T / \partial u}$$

et d'après la relation 10 :

$$r_x = \left(\frac{\partial u}{\partial U}\right)_x = \frac{dx}{dy} = \frac{1}{T}$$

Le même résultat est d'ailleurs obtenu pour y , et est valable pour tout constituant. La vitesse d'une concentration ne dépend donc que de T , et toutes les concentrations ayant le même T se déplacent à la même vitesse, formant une composition dont la "durée de vie" est finie. On pourra donc écrire :

$$r_{\text{composition}} = \left(\frac{\partial u}{\partial U}\right)_{\text{composition}} = \frac{1}{T}$$

HELFFERICH (5) a donné le nom de *cohérence* à cette propriété et on parlera d'une composition cohérente. Le même raisonnement peut être fait pour toute composition appartenant à la distribution définie par les équations 9, et on dira qu'une telle *distribution* est *cohérente* (profil ou histoire de composition) car toutes ses compositions sont cohérentes. Réciproquement, on peut montrer que le fait qu'une distribution soit cohérente entraîne nécessairement l'existence de relations du type des équations 9. Cette démonstration est détaillée dans l'appendice B. On peut alors énoncer :

Pour une distribution, l'existence des relations 9 et la cohérence sont des propriétés équivalentes.

Ainsi que l'a indiqué HELFFERICH (5), le concept de cohérence n'est pas limité aux systèmes satisfaisant l'hypothèse de départ 5 (composition initiale de la colonne et composition de l'alimentation constantes). En effet, pour certains processus chromatographiques dans lesquels la composition de l'alimentation varie, on peut encore trouver des distributions cohérentes. De même, le concept de cohérence s'étend aux transitions stables, en présence d'effets cinétiques, où il est appliqué implicitement depuis longtemps pour permettre de décrire ces transitions à l'aide d'équations différentielles ordinaires (26,27).

V - L'EQUATION CARACTERISTIQUE

On cherchera d'abord à montrer l'existence de solutions du système d'équations 4, 5 et 12, et à trouver une forme qui en permette la construction. La méthode présentée ci-dessous est déjà utilisée implicitement par GLUECKAUF (38) et DAVISON (40), et OFFORD et WEISS (42), pour l'adsorption de deux ou trois espèces régies par l'isotherme de LANGMUIR. La généralisation à un nombre quelconque de constituants, régis par des lois d'équilibre générales, a été proposée indépendamment par RACHINSKII (7) et KLEIN et al. (1,3). Cependant, en raison d'une erreur d'interprétation, RACHINSKII ne put tirer fruit de sa découverte.

On a montré (12,13,20,33,34) qu'un développement similaire peut être effectué lorsque se produisent des réactions chimiques. STALKUP et DEANS (16) ont utilisé une méthode qui présente des analogies avec celle-ci, mais pour des concentrations infinitésimales et non-cohérentes, l'équilibre étant linéaire.

A - Forme explicite

On écrit l'ensemble des $n-1$ relations d'équilibre sous la forme suivante, explicite en y :

$$y_k = -f_k(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \quad k = 1, 2, \dots, n-1$$

où l'on suppose que les f_k sont des fonctions continues et dérivables, et que y_n et x_n ont été éliminés à l'aide des équations 4. Par différentiation, suivie de division par dx_n , on obtient :

$$\frac{dy_k}{dx_n} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial f_k}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dx_n} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, n-1 \quad (14)$$

Les quantités dy_k/dx_n et dx_i/dx_n , pour toute composition cohérente, sont définies en vertu des équations 9. On récrit :

$$\frac{dy_k}{dx_n} = \frac{dy_k}{dx_k} \frac{dx_k}{dx_n} = T \frac{dx_k}{dx_n}$$

et on pose :

$$\frac{dx_i}{dx_n} = z_i$$

Le système 14 devient alors :

$$\begin{aligned} (T + \frac{\partial f_1}{\partial x_1}) z_1 + \frac{\partial f_1}{\partial x_2} z_2 + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial x_{n-1}} z_{n-1} &= 0 \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} z_1 + (T + \frac{\partial f_2}{\partial x_2}) z_2 + \dots &\dots \\ \dots &\dots (15) \\ \dots &\dots \\ \frac{\partial f_{n-1}}{\partial x_1} z_1 + \dots + (T + \frac{\partial f_{n-1}}{\partial x_{n-1}}) z_{n-1} &= 0 \end{aligned}$$

Pour une composition donnée, les coefficients $\partial f/\partial x$ peuvent être calculés à partir des relations d'équilibre.

Le système 15 de $n-1$ équations linéaires à coefficients variables, aux $n-1$ inconnues z_i , est homogène et les coefficients de la diagonale principale dépendent du paramètre T . Ce système admet la solution banale $z_i = 0$ pour tout i , qui correspond à un point stationnaire ou un palier et que nous avons déjà mis en évidence. Il admet une solution non banale pour toute valeur de T qui annule le déterminant. Cette condition s'écrit :

$$\begin{vmatrix} (T + \frac{\partial f_1}{\partial x_1}) & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & (T + \frac{\partial f_2}{\partial x_2}) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_{n-1}}{\partial x_1} & \dots & \dots & (T + \frac{\partial f_{n-1}}{\partial x_{n-1}}) \end{vmatrix} = 0 \tag{16}$$

On reconnait la forme habituelle d'un problème de valeurs propres. L'équation 16 est appelée l'*équation caractéristique* du système, de *degré $n-1$* en T . Les valeurs de T qui la satisfont sont les valeurs propres attachées à la composition considérée. A chacune d'elles corres-

pond une solution du système linéaire 15, c'est à dire un ensemble de valeurs des dérivées dx_i/dx_n , qui définit un vecteur propre dans l'espace d'état. L'interprétation et l'utilisation de ces notions sera illustrée plus loin.

B - Forme générale

La forme générale de l'équation caractéristique des systèmes non réactifs est obtenue en écrivant les relations d'équilibre sous la forme plus générale suivante :

$$F_k (y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = 0 \quad (17)$$

Les opérations ci-dessus sont effectuées de la même manière, mais cette fois le paramètre T interviendra dans tous les coefficients du système. L'équation caractéristique ainsi obtenue est toujours de degré $n-1$. Pour des relations d'équilibre déterminées, la forme explicite et la forme générale sont équivalentes : les valeurs de T ne doivent pas dépendre de la forme d'écriture des relations d'équilibre.

C - Forme particulière

Si chaque relation d'équilibre F_i ne fait intervenir que les concentrations de deux constituants i et n , les solutions du système linéaire affectent une forme simple. Les composantes des vecteurs propres sont données par :

$$\frac{dy_i}{dy_n} = \frac{dx_i}{dx_n} = \frac{\frac{\partial F_i}{\partial y_n} T + \frac{\partial F_i}{\partial x_n}}{\frac{\partial F_i}{\partial y_i} T + \frac{\partial F_i}{\partial x_i}} \quad (18)$$

et l'équation caractéristique est obtenue immédiatement en écrivant que :

$$\sum_{i=1}^n \frac{dx_i}{dx_n} = 0$$

qui résulte de l'équation 4. En particulier pour les relations d'équilibre du type loi d'action de masse (équation 5), on montre que :

$$\frac{dy_i}{dy_n} = \frac{dx_i}{dx_n} = \frac{v_i}{v_n} \frac{x_i y_i}{x_n y_n} \frac{T x_n - y_n}{T x_i - y_i} \quad (19)$$

et l'équation caractéristique est alors :

$$\sum_{i=1}^n v_i \frac{x_i y_i}{T x_i - y_i} = 0 \quad (20)$$

D - Propriétés de la forme particulière

Pour les systèmes ternaires, la forme polynomiale de l'équation caractéristique est du second degré et permet donc d'obtenir facilement les valeurs propres. Pour les systèmes de dimension quelconque, la forme 20 se prête au calcul numérique des racines si l'on note que le premier membre a n pôles pour $T = y_i/x_i$ est défini, continu et change de signe dans chaque intervalle entre deux pôles successifs. Il en résulte qu'il y a une racine dans chacun de ces intervalles. Les quantités y/x étant positives, on peut conclure que, pour une composition donnée, dont aucune concentration n'est nulle, l'équation 20 a n-1 racines réelles positives telles que :

$$\frac{y_1}{x_1} > T_1 > \frac{y_2}{x_2} > T_2 > \dots T_{n-1} > \frac{y_n}{x_n} \quad (21)$$

Un raisonnement analogue peut être fait pour l'équation caractéristique obtenue à partir des équations 18. Posons :

$$a_{ij} = - \frac{\partial F_i / \partial x_j}{\partial F_i / \partial y_j}$$

On peut dire alors que le premier membre de l'équation caractéristique a n pôles pour $T = a_{ii}$ (quelque soit i). De plus, si l'une ou l'autre des inégalités suivantes est vérifiée :

$$a_{ii} > a_{in} \quad \text{ou} \quad a_{ii} < a_{in} \quad \text{pour tout } i$$

il y a n-1 racines réelles telles que :

$$a_{11} > T_1 > a_{22} > T_2 > \dots T_{n-1} > a_{nn} \quad (22)$$

les a_{ij} étant en général positifs (ce qui signifie que x_i et y_i varient toujours dans le même sens).

E - Espèces absentes. Valeurs propres aux limites

Dans le diagramme d'état à n constituants, considérons un chemin qui coupe la frontière $y_k = 0$. Pour toute composition de ce chemin, non située sur une frontière, l'équation caractéristique comprend n termes, et fournit n-1 valeurs propres. Considérons maintenant le point d'intersection de ce chemin avec la frontière $y_k = 0$. Le constituant^k étant absent, on se trouve dans un "sous-système" ou "système subordonné" à n-1 constituants dont l'équation caractéristique comprend n-1 termes et fournit n-2 valeurs propres, qui définissent des solutions appartenant au sous-système. Le terme correspondant au constituant k (soit $v_k x_k y_k / (T x_k - y_k)$) ne figure pas dans l'équation, et la valeur propre "absente" est celle qui définit le chemin considéré.

Or, il n'y a pas de discontinuité entre le chemin et la frontière, ce qui doit se traduire dans les équations : puisqu'un terme "disparaît" de l'équation caractéristique à l'intersection avec la frontière, on peut donc affirmer que ce terme s'annule. D'autre part, cette continuité doit être valable aussi pour les $n-1$ valeurs propres. Par conséquent, quand on tend vers l'intersection, $n-2$ de ces valeurs propres tendent vers les valeurs données par l'équation caractéristique du sous-système. La valeur propre "absente" tend vers une limite qui est donnée, en vertu de l'équation 12, par :

$$\left. \begin{array}{l} x_k \rightarrow 0 \\ y_k \rightarrow 0 \end{array} \right\} T_{\text{lim}} = \frac{dy_k}{dx_k} = \lim \frac{y_k}{x_k} \quad (23)$$

Cette valeur limite peut être calculée à l'aide des relations d'équilibre 5, à partir de la valeur de y/x d'un autre constituant au point considéré.

Par ailleurs, en vertu de la relation 21, on a :

$$\frac{y_{k-1}}{x_{k-1}} > T_{k-1} > \frac{y_k}{x_k} > T_k > \frac{y_{k+1}}{x_{k+1}}$$

pour tout point non situé sur une frontière. Sur la frontière $y_k = 0$, seuls T_{k-1} ou T_k peuvent être égaux à y_k/x_k . (Pour un lieu particulier, appelé "l'élément caractéristique", on peut avoir égalité de deux racines ; voir plus loin VII D). On verra plus loin (théorèmes des annulations) les répercussions de cette propriété.

On peut tenir compte des propriétés ci-dessus en récrivant la relation 21 avec des inégalités non-strictes :

$$\frac{y_1}{x_1} \geq T_1 \geq \frac{y_2}{x_2} \geq T_2 \geq \dots T_{n-1} \geq \frac{y_n}{x_n} \quad (21')$$

étant entendu que les égalités peuvent se produire aux frontières dans les conditions discutées ci-dessus.

VI - PROPRIETES GENERALES DES SOLUTIONS

A - Existence et multiplicité des solutions continues

On considérera ici les systèmes auxquels s'applique la relation 21. A toute valeur propre réelle correspond une solution unique du système linéaire 15, pour la composition considérée. S'il y a $n-1$ valeurs propres réelles pour toute composition dans un certain domaine, on peut affirmer que le système d'équations 4, 5 et 12 possède $n-1$ solutions dans ce domaine. Les conditions initiales du problème déterminent laquelle des solutions prévaut dans des conditions données. L'existence de ces solutions achève donc de justifier la combinaison des variables utilisées.

Les $n-1$ valeurs propres correspondant à une composition définissent dans le diagramme d'état $n-1$ vecteurs propres qui sont tangents à $n-1$ chemins d'échange passant par le point composition considéré. Si les valeurs propres sont distinctes (ce qui est le cas lorsque la relation 21 est vérifiée), les vecteurs propres, donc les chemins d'échange, sont distincts. Se référant à l'interprétation de T comme l'inverse d'une vitesse de propagation, on pourra dire qu'une composition se propage à vitesse différente suivant la valeur propre utilisée, donc suivant le chemin que l'on suit, ou encore suivant la transition dans laquelle elle se trouve, puisque tout chemin correspond à une transition dans un profil de compositions.

On est donc conduit à distinguer $n-1$ catégories de chemins et de transitions suivant la valeur propre à laquelle ils correspondent. On fera la convention (implicite déjà dans la relation 21) de dénoter les valeurs propres par les indices 1, 2, ... $n-1$ par ordre de grandeur décroissante. De même on désignera les catégories correspondantes de chemin et de transition par les chiffres 1, 2, ... $n-1$. Sur le diagramme d'état ternaire de la figure 3, les chemins de la catégorie 1 sont tracés en traits pleins, ceux de la catégorie 2 en traits discontinus.

C'est à ce stade que se situait l'erreur de RACHINSKII (7) qui affecte chaque valeur propre à une espèce déterminée. Il en conclut que chaque concentration de la composition considérée a une vitesse différente, et par conséquent, que la composition est incohérente. En réalité, les différentes vitesses ne coexistent pas, mais correspondent à différents chemins possibles de la composition.

D'autre part, nous verrons plus loin (VII D) qu'il existe des solutions particulières, correspondant à des racines doubles de l'équation caractéristique.

B - Construction des solutions continues

L'équation caractéristique fournit immédiatement une méthode itérative de construction des chemins. Soit à construire un chemin de la catégorie k passant par un point-composition donné. Cette composition, introduite dans l'équation caractéristique, fournit la valeur propre T_k . Cette dernière, réintroduite dans le système 15 ou, le cas échéant, dans l'équation 19, permet de calculer les variations de toutes les concentrations en fonction de la variation de l'une d'elles à laquelle on donne un incrément déterminé. La nouvelle composition ainsi obtenue fournit une nouvelle valeur de T_k , etc... Cette méthode a été utilisée pour construire le diagramme de la figure 3, et les diagrammes d'état présentés, dans les deuxième et troisième parties de ce travail.

La définition des chemins étant tangentielle, un chemin quelconque de la catégorie k peut être construit à partir de l'un quelconque de ses points, et il en résulte donc dans le diagramme d'état un réseau unique de chemins indépendant des conditions initiales. En particulier, on peut partir d'un point situé sur une frontière, la valeur propre initiale dans ce cas étant déterminée à l'aide de la relation 23.

C - Solutions discontinues

Tous les développements précédents sont basés sur les bilans de matière différentiels 6 et 12, valables pour les transitions dispersives. Pour les transitions stables, régies par l'équation 7, un traitement semblable n'existe pas à l'heure actuelle.

On peut cependant construire numériquement des chemins issus d'un point-composition donné, appelé point de base, en utilisant l'équation 7 et les relations d'équilibre. De tels "chemins fictifs" n'ont pas de signification physique. Pour une transition donnée, dont l'une des bornes est le point de base, seuls ce dernier et le point représentant l'autre borne ont une signification physique.

Dans un profil réduit, la courbe continue qui correspond à un chemin fictif sera appelée "transition fictive". Représentée avec ses paliers adjacents, une transition fictive a la forme d'un Z ou d'un S. De tels profils ont été introduits par DE VAULT (10), et utilisés fréquemment (1, 4, 9, 12, 28).

A partir de tout point de base, on peut construire $n-1$ chemins fictifs, qui sont tangents aux chemins continus en ce point, (car l'équa-

tion 7 tend vers l'équation 12 lorsque les deux bornes de la discontinuité tendent l'une vers l'autre), et que l'on peut donc classer en catégories suivant la valeur de T. Mais un chemin fictif n'a pas de définition tangentielle et on ne peut le construire qu'à partir de son point de base, et non à partir de ses autres points. Il en résulte qu'il n'existe pas de réseau unique de chemins indépendants des conditions initiales (29).

On peut raisonnablement utiliser le bilan différentiel 12 au lieu de l'équation 7 pour construire des chemins fictifs, autrement dit remplacer le chemin fictif issu d'un point de base donné par le chemin continu passant par ce point. Cette approximation est d'autant meilleure que le chemin est plus rectiligne et plus court (les deux types de chemin étant tangents au point de base). Une justification plus rigoureuse de ce traitement sera donnée dans une publication ultérieure. Dans le cas des systèmes où les facteurs de séparation sont constants, les deux types de chemins sont rectilignes et coïncident (4,38), et le traitement proposé est rigoureux.

En règle générale, on construira donc l'ensemble du profil réduit sur la base du bilan différentiel et on remplacera ensuite tous les profils fictifs en Z ou S qui pourraient en résulter par des discontinuités localisées à l'aide de l'équation 7.

Le long de tout chemin, on est amené à définir le sens de déplacement qui correspond à des distributions dispersives (sens des T décroissants, indiqué par des flèches sur la figure 3), le sens inverse étant celui des distributions fictives, c'est à dire des transitions stables.

D - Constitution des profils et histoires. Trajets d'échange

Les conditions initiales externes, dans un diagramme d'état, sont représentées par deux points-composition, l'un correspondant à l'état initial de la colonne, l'autre à l'alimentation. Nous avons montré que ces deux points correspondaient à des paliers dans un profil.

Ces deux points doivent être connectés par une ligne constituée par des solutions des bilans de matière, donc par des chemins d'échange. Comme, en général, ces deux points initiaux ne seront pas cohérents, il faudra avoir recours à plusieurs segments de chemins successifs. L'ensemble de plusieurs segments constitue un *trajet d'échange*. Un exemple de trajet d'échange comprenant deux segments de chemins est donné par la figure 3. Les points communs à ces segments seront soit des points stationnaires, soit des paliers, à priori.

Or nous avons vu que par un tel point passent n-1 chemins distincts qui correspondent à des valeurs de T différentes en ce point. Le passage d'un segment à un autre s'accompagne donc d'un "saut", d'une dis-

continuité de T. Sur un profil ou une histoire réduits, un changement de valeur de T à composition constante constitue un palier.

On peut donc conclure qu'un profil ou une histoire est constituée d'une *alternance* de paliers et de transitions, les zones extrêmes étant des paliers. Un palier de longueur nulle, pourra exister si deux valeurs propres sont égales, auquel cas les vecteurs propres correspondants sont colinéaires, et les chemins tangents. De telles singularités ne peuvent se produire qu'aux bornes du diagramme d'état et seront discutées plus loin (VII D). Un exemple de situation singulière donnant naissance à un point stationnaire a été illustré (2) dans un système à 3 constituants.

VII - PROPRIETES DES PROFILS REDUITS ET DIAGRAMMES D'ETAT

Ce chapitre a pour but d'étudier les propriétés générales des représentations du processus d'échange : nombre de transitions et de paliers, sens de variation des concentrations dans chaque transition, annulations de certaines concentrations. Excepté pour les théorèmes des transitions, et le deuxième théorème des annulations, toutes les propriétés sont démontrées à partir des relations 19, 21 et 23, que l'on peut donc considérer comme les relations-clés de ce travail.

Les propriétés démontrées à partir de ces relations sont applicables directement aux *catégories* de chemins, dans le diagramme d'état. Pour transposer ces propriétés aux profils ou histoires réduits, les deux théorèmes des transitions sont nécessaires, et ce n'est qu'à ce stade qu'ils interviennent.

A - Théorèmes des transitions

1er théorème : Nombre de transitions

Le profil réduit (ou le trajet d'échange) d'un système ordonné à n constituants distincts est constitué par une alternance de n paliers et $n-1$ transitions.

Démonstration partielle

Considérons les deux points représentatifs des conditions externes dans un diagramme d'état de dimension $n-1$. La position de ces points peut être choisie arbitrairement (on peut toujours imposer un état initial de la colonne et la composition de l'alimentation). Cependant, ils ne seront pas tous deux situés dans une même face, où la concentration d'une espèce (ou de plusieurs) est nulle, car une telle espèce ne serait présente ni dans l'alimentation, ni initialement dans la colonne, et n'interviendrait donc pas dans le processus considéré, et on aurait donc un système à $n-1$ constituants.

Un trajet continu reliant ces deux points devra mettre en jeu $n-1$ degrés de liberté c'est à dire que pour aller de l'un des points à l'autre, il faudra pouvoir faire varier indépendamment $n-1$ coordonnées. On dispose d'un degré de liberté en se déplaçant sur un chemin unidimensionnel. Pour mettre en jeu les $n-1$ degrés de liberté nécessaires, il faudra donc faire intervenir au moins $n-1$ chemins distincts. D'autre part, nous avons vu que par un point quelconque du diagramme ne passe qu'un chemin de chaque catégorie. Par conséquent, tout changement de chemin en un point quelconque s'accompagne d'un changement de catégorie.

Cet argument nous permet d'affirmer qu'un profil réduit sera composé *en général* d'au moins $n-1$ transitions. Pour certaines positions relatives particulières des deux points considérés, il pourra cependant y avoir moins de $n-1$ transitions. Par exemple, si les compositions de l'alimentation et la composition initiale sont situées sur un même chemin, il est clair que le trajet d'échange qui les relie ne comprendra qu'une seule transition, représentée par le chemin en question. De façon plus générale, étant donné un point-alimentation par exemple, il existe un ensemble de points accessibles à partir du point-alimentation par un trajet comprenant deux transitions, un autre ensemble accessible par un trajet à trois transitions, etc... Ces ensembles seront étudiés plus en détail dans des travaux ultérieurs. Nous considérerons ici toujours deux points *en position générale*, c'est à dire qui demandent la mise en jeu du nombre maximum de degrés de liberté, les autres cas seront considérés comme des cas particuliers.

Cette argumentation ne permet cependant pas d'affirmer qu'il y a au plus $n-1$ transitions. Nous allons établir une condition nécessaire et suffisante pour qu'il y ait $n-1$ transitions exactement, pour des points-composition en position générale.

Considérons un trajet de p chemins reliant les deux points donnés. Ce trajet comporte alors $p+1$ paliers, les deux paliers des extrémités étant fixés par les points donnés. Les $p-1$ paliers restants sont les intersections des chemins successifs. On peut les considérer comme les "inconnues" du système, les équations des chemins étant les contraintes.

Supposons que tous les n constituants soient présents dans tout le trajet. Chaque chemin est alors défini par $n-2$ relations du type 9, et on a donc au total $p (n-2)$ contraintes. Les inconnues sont les $n-1$ concentrations de chacun des $p-1$ paliers inconnus, et on a donc $(p-1) \times (n-1)$ inconnues. Une condition nécessaire pour qu'il existe un nombre fini de solutions est que le nombre de contraintes soit égal au nombre d'inconnues, soit :

$$p (n-2) = (p-1) (n-1)$$

$$d'où \quad p = n-1$$

Le même raisonnement peut être fait en supposant que les con-

centrations d'une ou plusieurs espèces s'annulent *une seule fois* le long du trajet, pour aboutir au même résultat. Ce raisonnement est développé dans l'appendice C. Cependant, si un constituant quelconque présente *plus d'une annulation*, ce résultat n'est plus applicable (appendice C).

On peut donc énoncer la propriété suivante :

Lemme : *Pour qu'un profil réduit (ou un trajet d'échange) comporte $n-1$ transitions, il faut et il suffit que le point initial et le point-alimentation soient en position générale, et qu'aucune concentration ne s'annule plus d'une fois dans le profil.*

Il reste à montrer que dans un système ordonné, la concentration d'une même espèce ne peut s'annuler plus d'une fois. Cette démonstration qui nécessite d'autres développements, est présentée dans l'appendice F.

REMARQUE

Le théorème du nombre de transitions est à la base de certaines des propriétés suivantes appliquées aux *profils réduits*. Par contre, les démonstrations données, valables pour les *catégories* de chemins, ne font pas intervenir d'hypothèse sur le nombre de transitions. Les théorèmes des transitions permettent donc simplement de transposer aux transitions les propriétés des catégories de chemins. Aussi, il est légitime, dans la démonstration du premier théorème des transitions, de faire usage (appendice F) des théorèmes des annulations et des pentes et des éléments caractéristiques *appliqués aux catégories de chemins*, et qui ont reçu des démonstrations indépendantes.

2ème théorème : Ordre des transitions

Dans un profil réduit, il y a une transition et une seule de chaque catégorie, et les transitions se succèdent d'amont en aval par ordre d'indices croissants ; à la $k^{\text{ième}}$ transition correspond la valeur propre T_k .

Démonstration

Les chemins appartenant à une même catégorie ne se coupent pas à l'intérieur du diagramme, puisque par tout point-composition ne passe qu'un seul chemin de chaque catégorie. Deux transitions successives, séparées par un palier, ne peuvent donc appartenir à la même catégorie.

D'autre part, le palier qui les sépare ayant une dimension positive dans le profil réduit, en passant de la borne amont à la borne aval de ce palier, donc en passant de la transition amont à la transition aval, on passe à une valeur de $1/T$ plus grande, donc à une valeur propre

T plus petite. Cette observation est consistante avec le fait que le profil réduit est aussi un profil de vitesses : une transition aval se déplace plus rapidement qu'une transition amont, et correspond donc à une valeur propre inférieure. Par conséquent, les transitions se succèdent d'amont en aval par ordre des valeurs propres décroissantes, donc par ordre des catégories d'indices croissants. Comme il y a $n-1$ transitions, et autant de catégories, il ne peut y avoir deux transitions de la même catégorie dans un profil.

Cette propriété s'applique sans ambiguïté au cas où toutes les espèces sont présentes dans tout le profil. Ainsi qu'on l'a vu à propos de l'équation caractéristique, si une espèce j est absente dans une partie du profil, on se trouve dans un "sous-système" où l'équation caractéristique ne donne que $n-2$ racines. Il est alors nécessaire, pour appliquer ce théorème, de compter la valeur propre donnée par l'équation 23. De même, si plusieurs constituants sont absents dans la j ème transition, la valeur propre correspondante est la j ème dans la séquence des valeurs propres, où sont comptées les valeurs limites données par l'équation 23 et correspondant aux divers constituants absents.

B - Théorèmes des annulations

1er théorème : Ordre des annulations

Le point d'annulation de l'espèce k ne peut se trouver que dans la catégorie(transition) $k-1$ ou k . Ce qu'on peut aussi énoncer : Seuls les constituants k et $k+1$ peuvent avoir leur point d'annulation dans la k ème catégorie (transition).

Démonstration

Cette propriété résulte des remarques faites à propos des espèces absentes (ci-dessus : équation caractéristique). En effet, nous avons vu que sur la frontière $y_k = 0$, seules les valeurs propres T_{k-1} ou T_k pouvaient satisfaire la condition 23. Or ces valeurs propres définissent respectivement les catégories $k-1$ et k , et par conséquent, d'après le deuxième théorème des transitions, les transitions $k-1$ et k . Donc le constituant k ne peut avoir un point d'annulation que dans l'une de ces transitions. De même, on a vu que l'on pouvait écrire :

$$\frac{y_k}{x_k} > T_k > \frac{y_{k+1}}{x_{k+1}}$$

et par conséquent, le long d'un chemin de la catégorie k , donc dans la transition k , seuls les constituants k et $k+1$ peuvent satisfaire la condition 23.

Un autre énoncé de cette propriété pour le diagramme d'état est le suivant :

Tout chemin de la catégorie k perce les faces $y_k = 0$ et $y_{k+1} = 0$ du polytope d'état. On peut aussi dire que toute face $y_k = 0$ du polytope est percée par les deux catégories k et $k-1$ de chemins, sauf $y_1 = 0$ et $y_n = 0$ qui ne sont percées que par les chemins de catégorie 1 et $n-1$ respectivement.

2ème théorème : Nombre d'annulations

La concentration de toute espèce absente soit initialement dans la colonne, soit dans l'alimentation, possède un point d'annulation et un seul dans le profil, situé à la borne entre un palier et une transition.

La concentration de toute espèce présente initialement dans la colonne et dans l'alimentation, ne présente pas de point d'annulation.

Démonstration

Considérons une espèce initialement absente dans la colonne, mais présente dans l'alimentation. Les concentrations de cette espèce doivent nécessairement s'annuler en un nombre impair de points du profil. Il en est de même d'une espèce qui serait initialement présente dans la colonne, mais ne figurerait pas dans l'alimentation.

De telles annulations ne peuvent se produire qu'à la borne entre une transition et un palier, car la concentration du constituant qui s'annule est constante et nulle d'un côté du point d'annulation (palier), variable et positive de l'autre (transition).

L'unicité d'un tel point d'annulation repose évidemment directement sur le résultat admis par anticipation à propos du premier théorème des transitions. Mais on peut la présenter comme conséquence du premier théorème des annulations, qui ne laisse que deux possibilités d'annulation à tout constituant. Or dans le cas considéré, le nombre d'annulations, impair, ne pouvant être supérieur à 2, est nécessairement égal à 1.

De même, la seconde partie de l'énoncé peut être considérée comme résultant du deuxième théorème des transitions. En effet, une espèce présente initialement dans la colonne et dans l'alimentation a nécessairement a priori, un nombre pair d'annulations. Le deuxième théorème des annulations n'en permet que 2, situés dans des transitions successives, donc de catégories distinctes. Le palier qui les sépare est représenté, dans le diagramme d'état, par un point situé sur une frontière, et duquel sont issues les deux transitions en question, qui doivent toutes deux satisfaire la condition 23. Or ceci est impossible : les transitions appartenant à des catégories différentes, les valeurs correspondantes de T au point commun sont différentes. Il ne peut y avoir 2 annulations, par conséquent il n'y en a aucune.

C - Théorèmes des pentes

1er théorème : Sens de variation

Dans la $k^{\text{ième}}$ catégorie (transition), les concentrations des k premières espèces varient dans le même sens ; celles des $n-k$ autres espèces varient en sens opposé aux premières.

Démonstration

Considérons les équations 19 appliquées à un chemin de la catégorie k , donc auquel correspond la valeur propre T_k . En vertu de la relation 21 (ou 21'), le constituant n , le dernier de la séquence des affinités, est tel que :

$$T_k > \frac{y_n}{x_n} \quad \text{pour tout } k \text{ (1, ... n-1)}$$

donc $T_k x_n - y_n$ est positif. De même $T_k x_i - y_i$ est négatif pour tout $i \leq k$, positif pour tout $i > k$. Il en résulte que :

$$\frac{dy_i}{dy_n} \quad \text{et} \quad \frac{dx_i}{dx_n} \quad \text{sont} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{négatifs pour } i \leq k \\ \text{positifs pour } i > k \end{array} \right.$$

2ème théorème : Monotonie

Le long d'un chemin d'échange donné, (dans une transition donnée), les concentrations, rapports de partage et valeurs propres varient de façon monotone.

Montrons d'abord que les concentrations n'ont pas d'extremum. En effet, si un tel extremum existait pour une concentration y_i par exemple, on aurait en ce point annulation de dérivées du type dy_i/dy_k , donc en vertu de l'équation 19, on aurait $T = y_k/x_k$. Une telle égalité n'est possible qu'aux frontières du diagramme. Entre deux frontières, il ne peut donc y avoir d'extremum de concentration.

On montre, dans l'appendice D, que la dérivée dT_k/dx_i est du signe de $(T_k x_i - y_i)$. En vertu de la relation 21, cette quantité ne peut changer de signe dans une transition donnée. La variation de x_i étant monotone, celle de T_k doit l'être aussi. Cette conclusion est valable quel que soit k .

Pour montrer que y/x varie de façon monotone, il suffit d'écrire :

$$\frac{d(y_i/x_i)}{dx_i} = \frac{\frac{dy_i}{dx_i} x_i - y_i}{x_i^2} = \frac{T_k x_i - y_i}{x_i^2}$$

Or, on vient de voir que la quantité $T_k x_i - y_i$ ne peut changer de signe dans une transition donnée k ; il en est de même de la dérivée de y/x par rapport à x , et il en résulte que la variation de y/x est monotone. Ce résultat est valable quels que soient i et k .

3ème théorème : Nature des transitions

Une transition est entièrement stable ou entièrement dispersive. Elle ne peut comporter une partie stable et une partie dispersive. La k ème transition est stable si l'une quelconque des k premières espèces y décroît et/ou si l'une quelconque des $n-k$ dernières espèces y croît. Elle est dispersive dans les cas contraires.

Démonstration

On vient de voir, dans la démonstration du premier théorème des pentes, que $T_k x_i - y_i$ est négatif pour $i \leq k$, positif pour $i > k$. Il en est donc de même de dT_k/dx_i (cf. démonstration du théorème de monotonie). La pente du profil réduit du constituant i dans la transition k est $dx_i/d(1/T_k)$, et est reliée à dT_k/dx_i en écrivant :

$$\frac{dx_i}{d(1/T_k)} = \frac{dx_i}{dT_k} \frac{dT_k}{d(1/T_k)} = - \frac{dx_i}{dT_k} T_k^2$$

La pente du profil réduit est donc de signe opposé à dT_k/dx_i , donc positive pour $i \leq k$, négative pour $i > k$.

Une concentration qui croît avec une pente négative ou qui décroît avec une pente positive engendre respectivement un profil en S ou en Z qui correspondent à des transitions stables. Le sens de variations opposé avec la même pente correspond à des transitions dispersives. Le sens de variation d'une espèce quelconque dans une transition déterminée permet donc de connaître le caractère stable ou dispersif de la transition, et conduit à l'énoncé du théorème ci-dessus.

La propriété correspondante pour les courbes de partage résulte du signe de dT_k/dx_i qui donne le sens de variation de la pente de la courbe de partage. On énonce :

Les courbes de partage n'ont pas de point d'inflexion. La courbe $y_i(x_i)$ pour la transition k est concave vers l'axe des x si $i \leq k$, concave vers l'axe des y si $i > k$.

D - Propriétés particulières des diagrammes d'état

Théorèmes des faces

Dans une transition donnée, seules deux espèces peuvent avoir

un point d'annulation (théorème des annulations). Ces points correspondent aux intersections du chemin d'échange avec les faces du polytope d'état. Il en résulte qu'un chemin intérieur au polytope ne peut couper une arête de ce polytope, car au point d'intersection, il y aurait annulation pour deux espèces. Comme le chemin considéré doit couper une autre face du polytope, il y aurait, le long de ce chemin, annulation pour trois espèces, ce qui est contraire au théorème des annulations. Ce raisonnement est valable également si on se place dans un "sous-système". On pourra donc dire :

Un chemin appartenant à une face F_p de dimension p ne peut couper une face de dimension inférieure à $p-1$.

Inversement :

Tout chemin issu d'un point appartenant à une face F_p de dimension p du polytope d'état, doit appartenir soit à la face F_p elle-même, soit à l'une des faces de dimension $p+1$ qui contiennent F_p .

Un point appartenant à la face F_p obéit aux lois des systèmes de dimension p , et par conséquent, par un tel point passent p chemins appartenant à F_p (cf. VI A). Ce point peut également être considéré comme appartenant aux faces F_{p+1} de dimension $p+1$ qui contiennent la face F_p , et qui sont au nombre de $n-p-1$, et enfin il appartient au polytope de dimension $n-1$. Par conséquent, par ce point passent $n-1$ chemins au total. On a vu que p d'entre eux appartiennent à F_p . Les $n-p-1$ autres doivent donc appartenir chacun à l'une des faces F_{p+1} qui contiennent F_p .

En particulier, ce raisonnement, appliqué aux faces F_{n-2} , montre que : *par tout point d'une face F_{n-2} passe un seul chemin qui ne soit pas contenu dans cette face.*

Appliquons ce raisonnement aux faces F_0 , c'est à dire aux sommets du polytope :

Par tout sommet passent $n-1$ chemins appartenant chacun aux $n-1$ faces F_1 qui contiennent ce sommet. Ces faces F_1 sont les arêtes du polytope qui joignent le sommet considéré aux autres sommets, et les chemins coïncident donc avec ces arêtes.

Théorème des arêtes

On a vu précédemment que les chemins issus d'un point quelconque de l'espace d'état peuvent être classés suivant l'ordre des valeurs propres correspondantes en ce point. Pour classer les arêtes issues d'un sommet, il suffit donc de classer les valeurs propres limites au sommet considéré. Soit k ($y_k = 1$) le sommet considéré et k_i l'arête joignant les sommets k et i . La valeur limite T_i de T , lorsque l'on tend vers le sommet k le long de l'arête k_i , est donnée par l'équation 23. Les valeurs propres T_i , T_j , etc... se classent donc comme les rapports de partage

$y_i/x_i, y_j/x_j$, etc..., donc comme les indices i, j , etc... Autrement dit, dans l'ensemble des arêtes issues du sommet k , l'arête k_i appartient à la catégorie

$$\begin{cases} i - 1 & \text{si } i > k \\ i & \text{si } i < k \end{cases}$$

Théorème des éléments caractéristiques

Dans le diagramme d'état ternaire des systèmes à isothermes de LANGMUIR, GLUECKAUF (38) montre que l'ensemble des chemins rectilignes possède une enveloppe, qui est une parabole tangente extérieurement à l'un des côtés du triangle. Il note également (43) que le point de contact ainsi défini correspond à une composition particulière, mais apparemment sans pressentir l'importance de cette idée. HELFFERICH (29,6) remarque l'importance de ce point de contact en rapport avec la configuration des diagrammes d'état (comme on le verra dans la deuxième partie de ce texte), et généralise cette notion à des dimensions plus élevées sous le nom de "*watershed*". TONDEUR et KLEIN (2,4), initialement sans se référer explicitement à cette notion, développent des critères concernant la forme des profils réduits, et qui font intervenir la composition du point de contact.

Etant donnée une famille de courbes possédant une enveloppe, le point de contact d'une courbe quelconque de la famille avec l'enveloppe est appelé "point caractéristique" de la courbe (44). Puisque dans le cas présent, le seul point caractéristique qui appartienne au triangle est le point de contact de l'enveloppe avec le triangle, on réservera à ce point le terme de "*point caractéristique*" (correspondant au "*watershed point*" de HELFFERICH). On verra ci-dessous que dans des systèmes de dimension supérieure, on peut définir des courbes, surfaces ou hypersurfaces caractéristiques. On parlera donc de façon générale d'"*éléments caractéristiques*".

Etudions maintenant les propriétés des éléments caractéristiques, en commençant par les systèmes ternaires à isotherme de LANGMUIR ou facteurs de séparation constants. Nous remarquons d'abord que l'enveloppe des chemins est nécessairement elle-même une solution des bilans différentiels de matière, puisqu'elle est tangente aux chemins en tous ses points. Cette remarque peut s'étendre aux dimensions plus élevées. D'autre part, l'enveloppe est le lieu des points par lesquels on ne peut faire passer qu'une courbe de la famille (qui est tangente à l'enveloppe en ce point).

Or, nous avons vu (VI A) que par tout point du diagramme d'état passent deux chemins distincts, si l'équation caractéristique en ce point a deux racines réelles et distinctes. Les points par lesquels ne passent qu'un seul chemin (ou plutôt deux chemins confondus) correspondent donc à l'existence d'une racine double de l'équation caractéristique. Donc de manière générale, l'équation de l'enveloppe des chemins dans un diagramme ternaire est obtenue en écrivant que le discriminant de l'équation caractéristique est nul. Pour obtenir le point caractéristique, on écrira de plus qu'en ce point, la concentration d'un constituant est nulle, et celles des deux autres positives. On vérifie sur la figure 3 que les deux

chemins qui passent par le point caractéristique W sont bien confondus (et coïncident avec le côté 1-3 du triangle).

Abordons maintenant le problème sous un angle plus général. Le premier théorème des annulations pour le diagramme d'état indique que toute face $y_k = 0$ ($k \neq 1, n$) de dimension $n-2$ est percée par les chemins de catégories k et $k-1$. On a montré précédemment que par tout point d'une telle face ne passe qu'un seul chemin qui perce cette face. Par conséquent, les deux catégories de chemins doivent percer la face dans des domaines distincts. D'autre part, les valeurs T_k et T_{k-1} de T aux points d'intersection des chemins k et $k-1$ avec la face $y_k = 0$, sont données par l'équation 23 et ne dépendent que de la composition aux points d'intersection. Par conséquent, à la limite entre les domaines définis ci-dessus, les valeurs de T_k et T_{k-1} en un même point doivent être égales. Autrement dit, sur cette limite, l'équation caractéristique a une racine double. On pourra donc dire que la limite entre les domaines est l'*élément caractéristique* de la face $y_k = 0$, étant entendu que nous *définissons* cette fois, l'élément caractéristique d'une face comme le lieu des points de cette face donnant une racine double à l'équation caractéristique.

Il est encore possible de définir le lieu des racines doubles comme une enveloppe des chemins. Sans détailler la démonstration de cette propriété, indiquons que le lieu des points où $T_k = T_{k-1}$ est une hypersurface comprise dans le n -èdre formé par les faces $y_i = 0$ ($i \neq k$) et dans la région $y_k < 0$. Les seuls chemins passant dans cette région et perçant le diagramme d'état (où tous les y sont compris entre 0 et 1) sont les chemins des catégories k et $k-1$. Seuls les chemins k et $k-1$ peuvent donc être tangents au lieu considéré.

Cherchons maintenant à distinguer les domaines déterminés par l'élément caractéristique de la face $y_k = 0$ par les sommets qu'ils contiennent. Etant donné un sommet quelconque i de cette face, la théorie des arêtes indique que l'arête ik appartient à la catégorie $k-1$ si $i < k$, à la catégorie k si $i > k$. Il en résulte que le domaine percé par la catégorie $k-1$ contient tous les sommets $i < k$; le domaine percé par la catégorie k contient les sommets $i > k$. L'ensemble des propriétés ci-dessus peut être résumé par l'énoncé suivant :

Toute face $y_k = 0$ ($k \neq 1, n$) possède un élément caractéristique, qui est la surface de contact de l'enveloppe des chemins de catégories k et $k-1$ avec la face.

L'élément caractéristique, de dimension inférieure d'une unité à celle de la face considérée, divise cette dernière en deux domaines. L'un des domaines contient tous les sommets $i < k$ et est percé par les chemins de catégorie $k-1$; l'autre domaine contient tous les sommets $i > k$, et est percé par les chemins de catégorie k .

Les faces $y_1 = 0$ et $y_n = 0$ n'ont pas d'élément caractéristique et sont percées par les seules catégories 1 et $n-1$ respectivement.

En tout point de l'élément caractéristique de la face $y_k = 0$, les valeurs propres T_k et T_{k-1} sont égales et les chemins des catégories k et $k-1$ coïncident.

Pour les systèmes ternaires ordonnés, en vertu des propriétés générales ci-dessus, il est aisé de voir qu'il y a un seul élément caractéristique, qui est un point W situé sur le côté $y_2 = 0$ du triangle, et qui sépare les intersections des chemins 1 et 2 avec ce côté (cf. figure 3). Sa position peut être déterminée en annulant le discriminant de l'équation caractéristique et en faisant $y_2 = 0$ dans l'équation qui en résulte. Une autre méthode de calcul du point caractéristique est détaillée dans l'appendice E.

Il en résulte une propriété établie par HELFFERICH (29,6) pour les systèmes à facteurs de séparation constants, et qui reste valable dans les systèmes plus généraux considérés ici. Considérons, dans un système à n constituants, toutes les faces ternaires ayant en commun les sommets 1 et n (le troisième sommet correspondant à un constituant intermédiaire quelconque i). Le point caractéristique de toutes ces faces se trouve sur le côté $1n$.

VIII - APPLICATION DES THEOREMES A LA CONSTRUCTION DES PROFILS

A - Classification des profils (ou histoires)

On obtient les types de profils possibles en prenant toutes les combinaisons de transitions stables et dispersives. On trouve ainsi 2^{n-1} "combinaisons de base", avec lesquelles on combine les diverses possibilités d'annulation prévues par le théorème d'annulation. Ce dernier prévoit que toutes les concentrations, sauf y_1 et y_n , peuvent s'annuler en deux points du profil, ou ne pas s'annuler, donc que chaque constituant sauf 1 et n, introduit un facteur 3 dans le nombre de cas. Les concentrations y_1 et y_n ne peuvent s'annuler qu'en un seul point, ou ne pas s'annuler et introduisent donc chacune un facteur 2. Par conséquent, pour chacune des 2^{n-1} combinaisons de base, on a $4(3)^{n-2}$ profils différents. En particulier, dans un système ternaire, on peut avoir au total 48 types de profils différents, qui sont illustrés schématiquement par les figures 4, 5, 6 et 7. Les 8 combinaisons de base des systèmes à 4 constituants sont présentées schématiquement dans les figures 8 et 9. Si on désigne par S une transition stable, par D une transition dispersive, on peut symboliser les combinaisons de base par une suite des lettres S et D. Par exemple, SSD désignera un profil à trois transitions dont les deux premières sont stables, et la troisième dispersive. Cette notation a été utilisée dans les titres des figures 4 à 9.

Il est clair que cette classification reste valable pour les histoires ou isochores, et que les figures peuvent être considérées indifféremment comme des histoires ou des profils.

B - Construction des profils

Etant données des conditions initiales, il est parfois possible de déterminer à priori, entièrement ou en partie, sans calcul, à quel type de profil on a affaire à l'aide des théorèmes des pentes et d'annulation. Plusieurs exemples de cette application sont donnés dans la troisième partie.

Au point de vue quantitatif, dans un profil réduit comprenant n paliers et $n-1$ transitions, le palier 1 et le palier n sont calculables à partir des conditions initiales. A partir du palier 1, on peut construire la transition 1. De même, on peut construire la transition $n-1$ à partir du palier n . Cependant, toutes les zones intermédiaires sont inconnues.

Il est clair que pour les systèmes ternaires ($n = 3$) l'ensemble du profil peut être déterminé immédiatement, puisque la seule zone inconnue est le palier qui sépare la transition 1 de la transition 2. La composition de ce palier peut être déterminée graphiquement, comme intersection des chemins 1 et 2 dans le triangle d'état (figure 3). Des méthodes spécifiques pour les systèmes quaternaires seront présentées ultérieurement.

Dans le cas le plus général de n constituants présents initialement dans la colonne et dans l'alimentation, les zones intermédiaires ne peuvent être construites que par approximations. Une première approximation consiste à supposer que les facteurs de séparation sont constants, auquel cas des solutions analytiques générales sont disponibles (4,5,6).

Lorsqu'une ou plusieurs espèces ne sont pas présentes dans tout le profil, des simplifications peuvent être apportées à la construction des profils. Si par exemple la concentration de l'espèce 1 s'annule dans la transition 1, on en déduit la composition du palier 2, et on peut donc construire la transition 2.

L'application de ces diverses remarques à des exemples précis est illustré dans la troisième partie de ce travail.

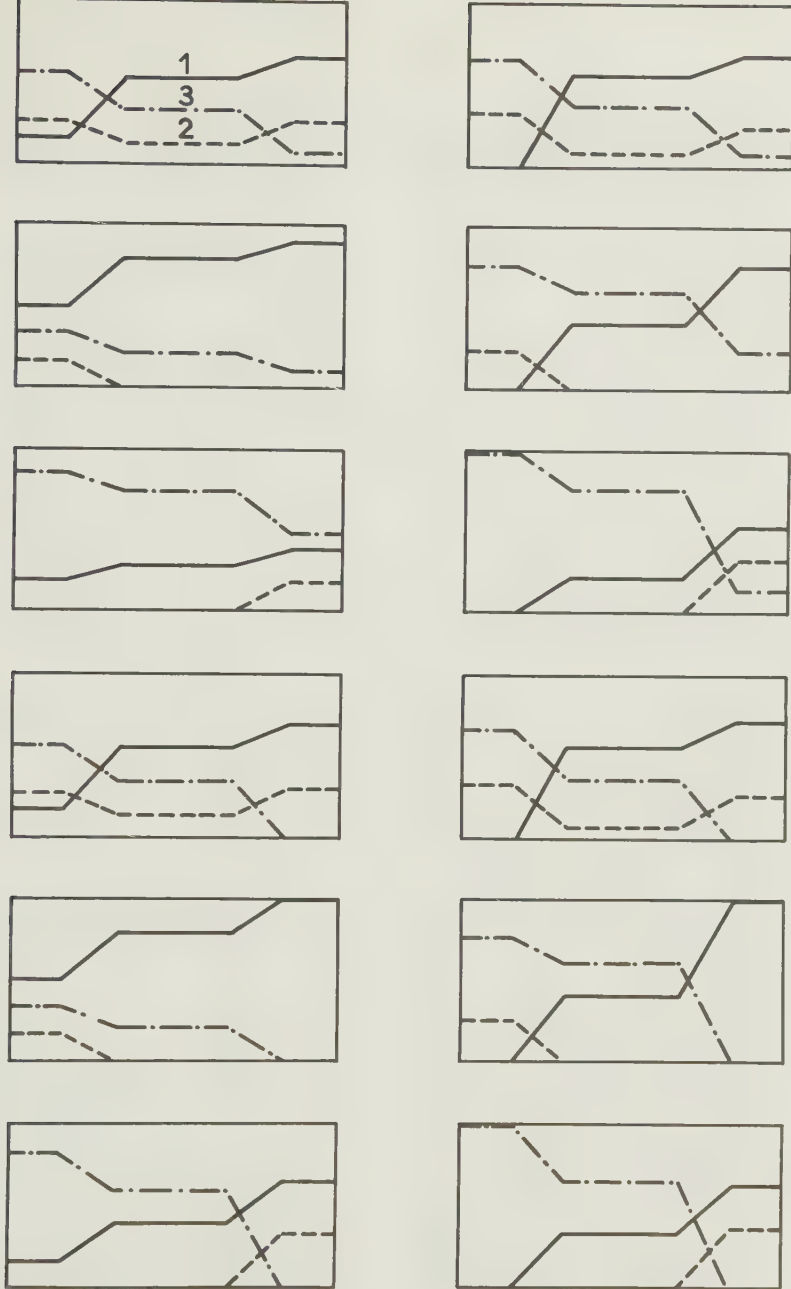


Fig. 4

Types de profils de systèmes ternaires avec 2 transitions dispersives (DD)

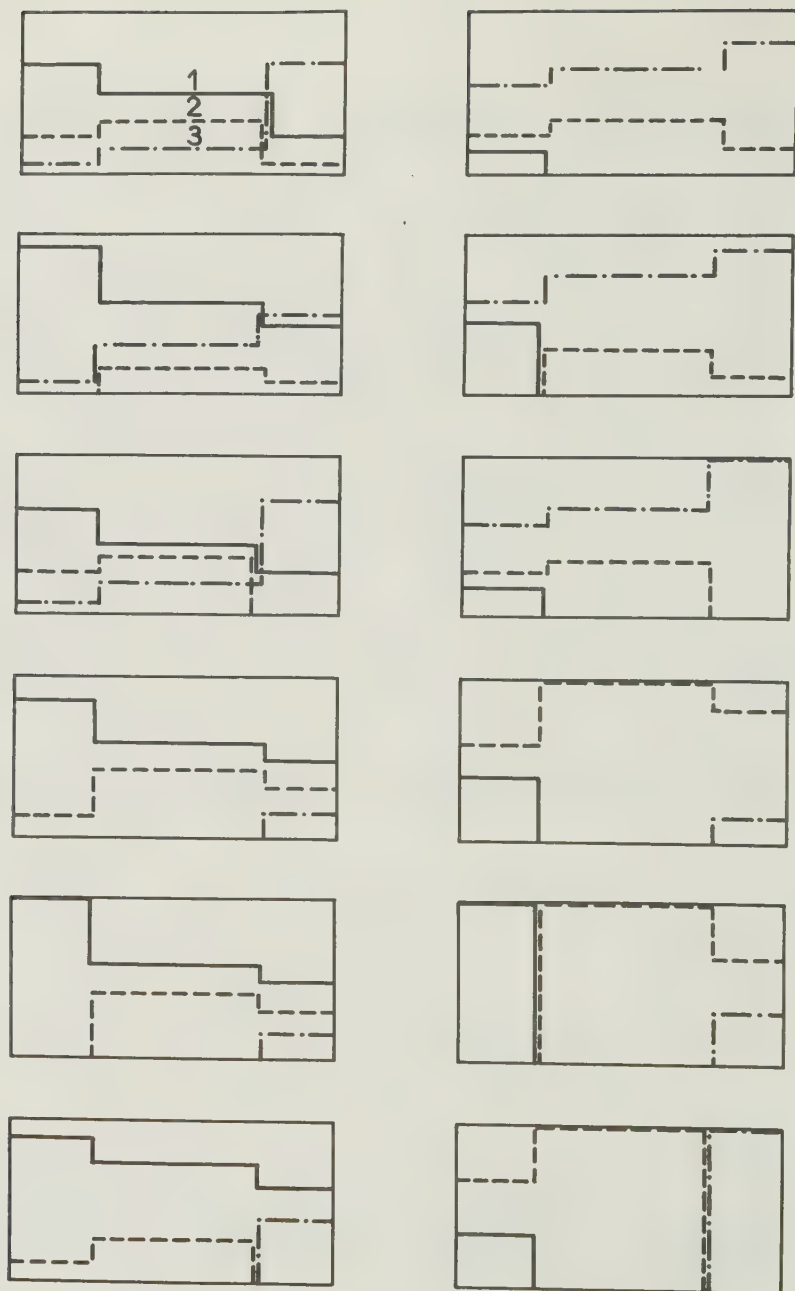


Fig. 5

Types de profils de systèmes ternaires avec 2 transitions stables (SS)

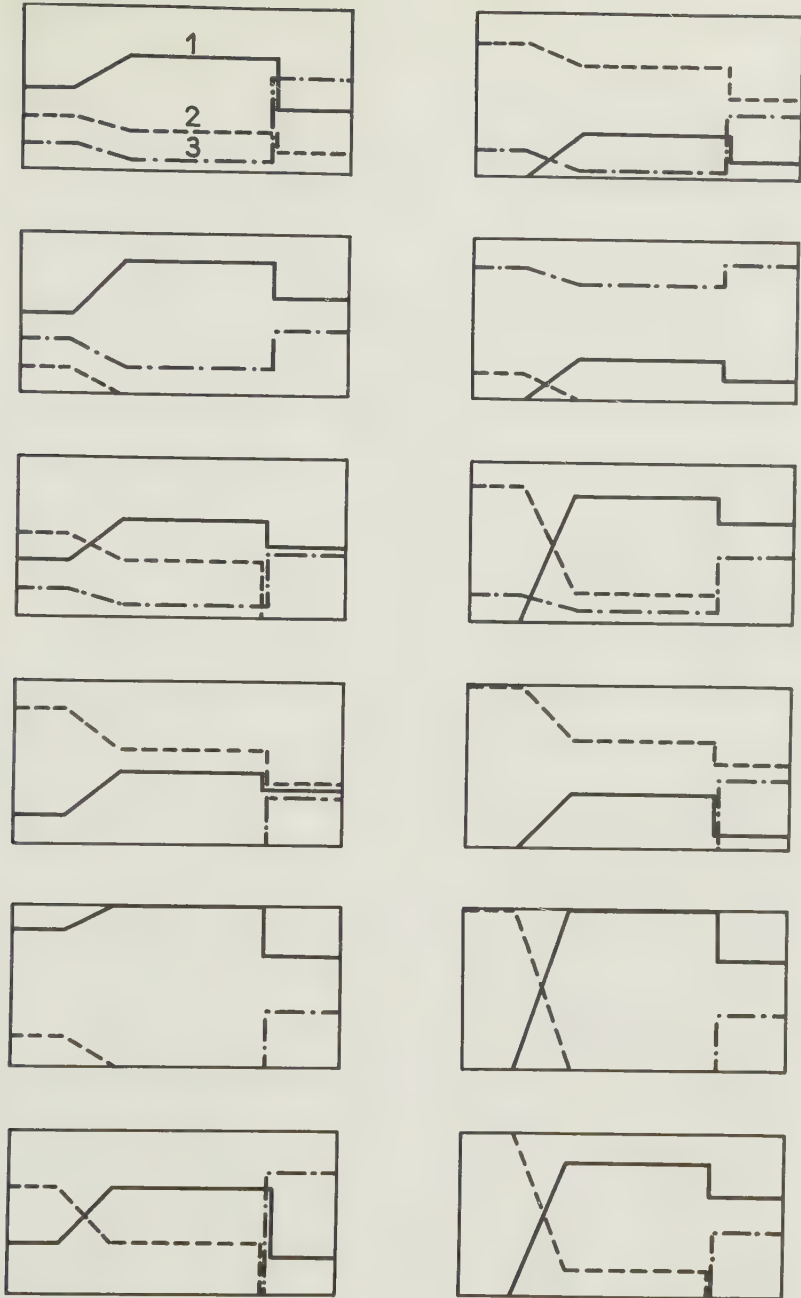


Fig. 6

Types de profils de systèmes ternaires avec une transition dispersive et la seconde stable (DS)

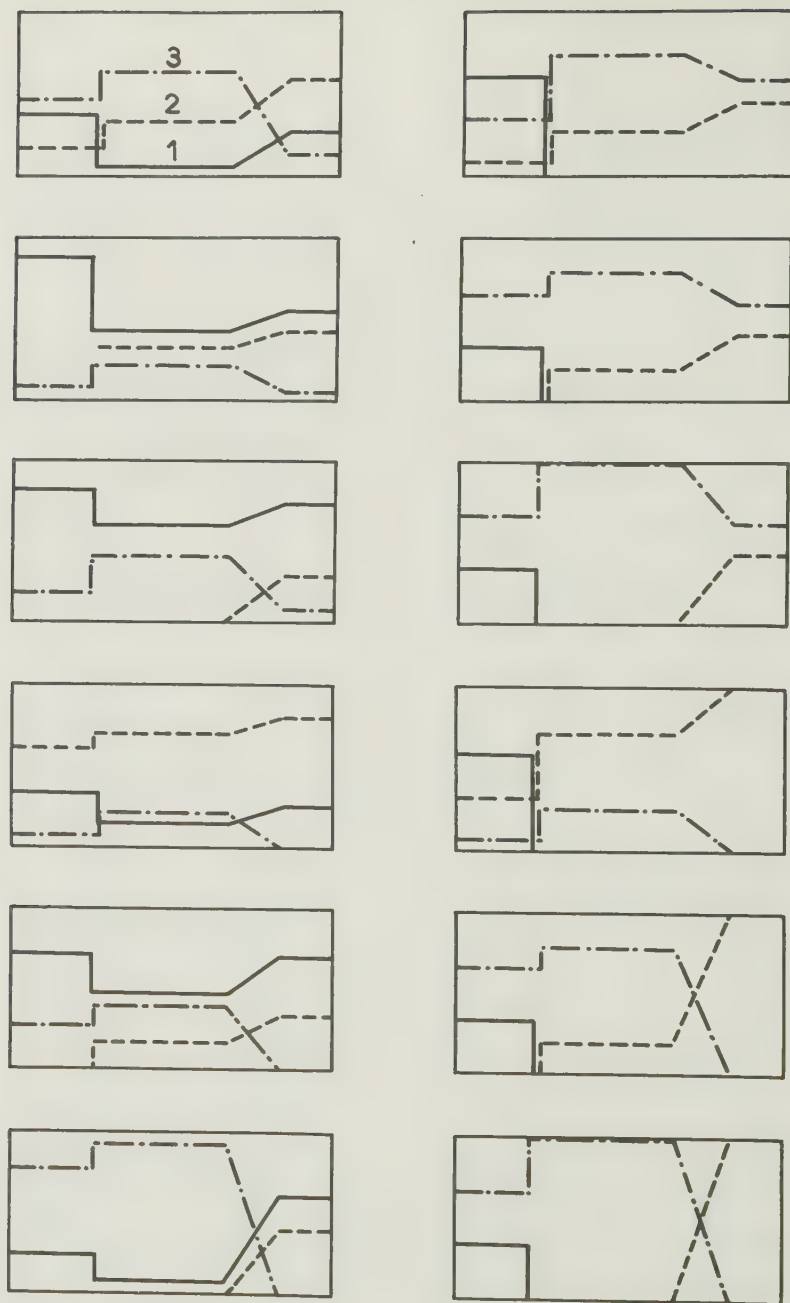
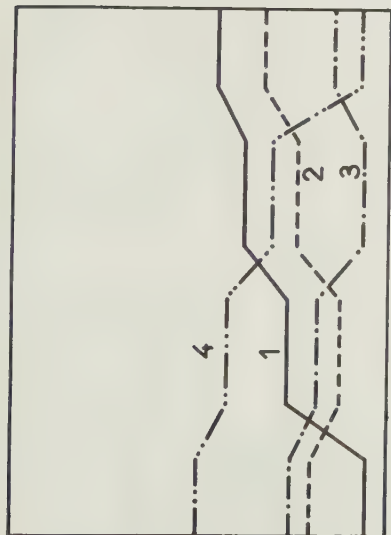


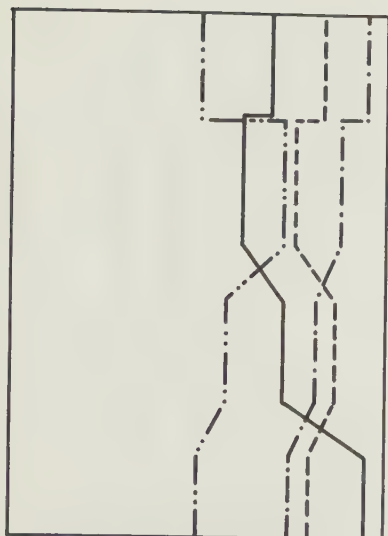
Fig. 7

Types de profils de systèmes ternaires avec une transition stable et la seconde dispersive (SD)

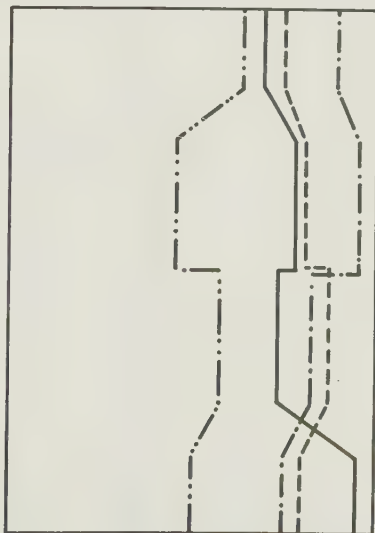
DDD



DDS



DSD



SDD

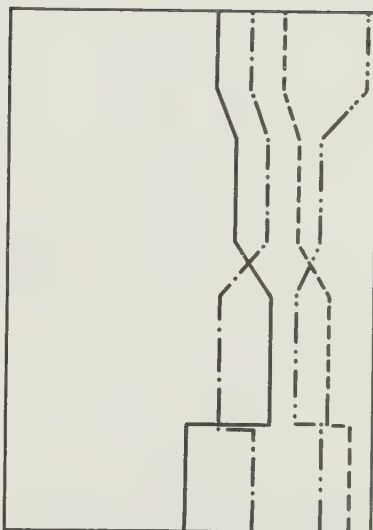
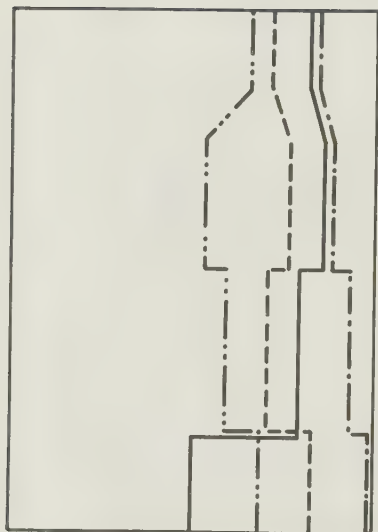


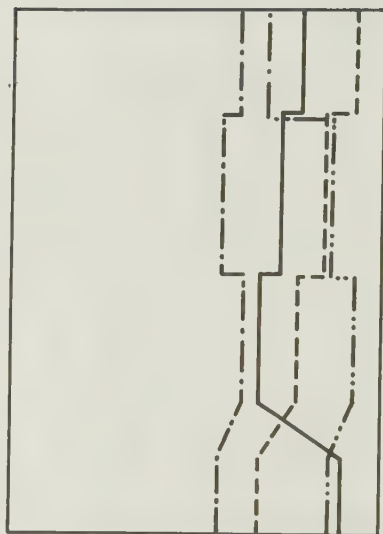
Fig. 8

Types de profils de systèmes quaternaires, combinaisons de base DDD, DDS, DSD, SDD

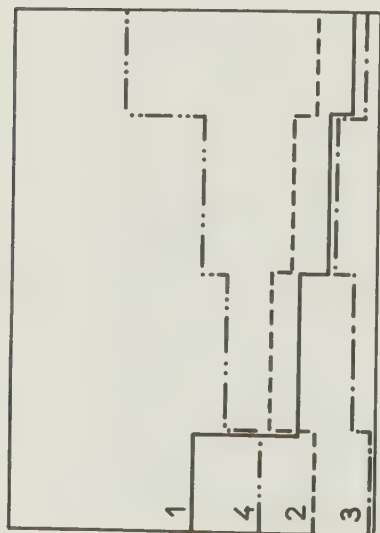
SSD



DSS



SSS



SDS

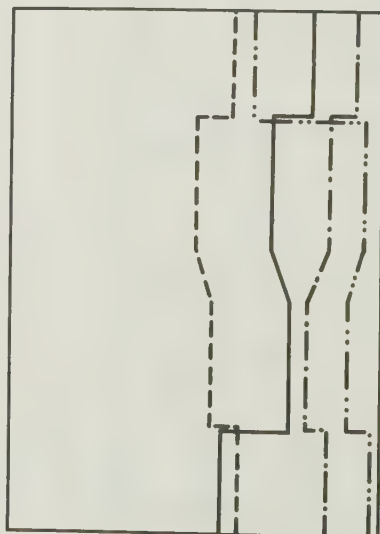


Fig. 9

Types de profils de systèmes quaternaires. Combinaisons de base SSS, SSD, SDS, DSS

IX - SYSTEMES A FACTEURS DE SEPARATION CONSTANTS

A - Introduction

Considérons un système dont les relations d'équilibre peuvent être écrites :

$$\alpha_j^i = \frac{y_i}{x_i} / \frac{y_j}{x_j} \quad (24)$$

où i et j désignent deux constituants quelconques du système, et α_j^i , le facteur de séparation entre i et j , est une constante. Un tel système est nécessairement ordonné, puisqu'il y a un rapport constant entre les rapports de partage. La relation 24 étant un cas particulier de l'équation 5, les systèmes à facteur de séparation constants obéissent à toutes les propriétés démontrées précédemment. Nous allons montrer qu'en outre, il est possible de trouver des solutions analytiques pour les transitions et les chemins d'échange.

Forme explicite des relations d'équilibre

L'équation 24 peut être combinée avec l'équation 4, et on peut alors exprimer les x en fonction des y ou inversement :

$$x_i = \frac{y_i}{\sum_j \alpha_j^i y_j} = \frac{\alpha_i^k y_i}{\sum_j \alpha_j^k y_j} \quad (25)$$

$$y_i = \frac{x_i}{\sum_j \alpha_i^j x_j} = \frac{\alpha_k^i x_i}{\sum_j \alpha_k^j x_j} \quad (26)$$

Solutions de WALTER (37)

Il semble difficile d'arriver à une solution analytique par des voies purement mathématiques dans le cas général, en essayant de résoudre le système d'équations constitué par les bilans de matière :

$$\frac{dy_i}{dx_i} = T \quad (12)$$

et les relations d'équilibre. Une telle solution est possible dans le cas de 2 constituants, et est présentée ci-dessous.

a) Cas de deux constituants

L'équation 26 pour deux espèces A et B s'écrit :

$$y_A = \frac{x_A}{\alpha_A^B x_B + \alpha_A^A x_A} = \frac{x_A}{\alpha_A^B (1-x_A) + x_A} \quad (27)$$

En dérivant 27 par rapport à x_A , on obtient :

$$\frac{dy_A}{dx_A} = T = \frac{\alpha_A^B}{[x_A(1-\alpha_A^B) + \alpha_A^A]^2}$$

soit, en résolvant en x_A :

$$x_A = \frac{\sqrt{\alpha_A^B/T} - \alpha_A^B}{1 - \alpha_A^B} \quad (28)$$

avec $x_B = 1 - x_A$; et d'après 27, après réarrangement, en remarquant que $\alpha_B^A = 1/\alpha_A^B$:

$$y_A = \frac{\sqrt{T/\alpha_B^A} - \alpha_B^A}{1 - \alpha_B^A} \quad (29)$$

avec $y_B = 1 - y_A$.

Les équations 28 et 29 constituent la solution des équations différentielles de bilan 12, et décrivent la transition unique du profil réduit d'un système à 2 constituants.

Le domaine de validité de ces équations est délimité par les conditions initiales. En effet, la limite amont de la transition est définie par l'égalité :

$$x_A = \overline{x_A}$$

où $\overline{x_A}$ est la composition de l'alimentation. De même, la limite aval de la transition est déterminée par :

$$y_A = \overline{y_A}$$

où $\overline{y_A}$ correspond à la composition initiale dans la colonne. On en déduit les valeurs de T correspondantes, et on peut donc construire l'ensemble du profil.

On remarquera que x_A est une fonction linéaire de $\sqrt{1/T}$ et y_A une fonction de $\sqrt{T}$. Il pourra donc être utile d'utiliser $\sqrt{1/T}$ ou $\sqrt{T}$ comme variable, le cas échéant.

b) Cas d'une colonne initialement entièrement saturée avec un constituant A, et recevant une solution contenant plusieurs espèces différentes de A, et d'affinité inférieure à A.

Ce cas a été traité partiellement par WALTER (37). Sa solution applicable uniquement à la première transition du profil réduit, s'écrit :

$$y_i = \frac{\sqrt{T/\sum_j y_j \alpha_j^A} - \alpha_A^i}{1 - \alpha_A^i} \underline{y_i} \quad (30)$$

On remarque que par rapport à l'équation 29, cette formule se distingue par l'apparition du facteur y_i , et que le coefficient de T, sous le radical, a changé, et fait apparaître les conditions initiales.

WALTER ne donne pas de méthode conduisant à cette solution, et semble l'avoir induite de la forme de l'équation 29.

Solutions de GLUECKAUF (8,38) et DAVISON (40)

GLUECKAUF étudie l'adsorption de 2 et 3 constituants indépendants dont l'équilibre est régi par l'isotherme de LANGMUIR :

$$q_i = \frac{a_i c_i}{1 + \sum_j b_j c_j}$$

q_i et c_i étant les concentrations de l'espèce i dans l'adsorbant et la phase fluide respectivement, et les a_i et b_i étant des constantes. On note une certaine similitude avec l'équation 26, de sorte que l'on peut s'attendre à des analogies entre les solutions de GLUECKAUF pour l'adsorption et les solutions de WALTER pour l'échange d'ions.

Remarquons encore que l'adsorption de 2 constituants doit être mise en parallèle, d'un point de vue mathématique avec l'échange ionique de 3 constituants (en effet, en raison des relations stoechiométriques 4, pour l'échange d'ions, seuls deux constituants peuvent être considérés comme indépendants). De même l'adsorption de m constituants est parallèle à l'échange ionique de $m+1$ constituants.

Les solutions de GLUECKAUF, quoique développées pour des exemples particuliers, s'appliquent à n'importe quelle situation.

a) Adsorption de 2 constituants

GLUECKAUF (8) donne, sans démonstration, une solution que l'on peut écrire :

$$\lambda c_A + k_1 c_B + \frac{\lambda}{\lambda+1} k_2 = 0 \quad (31)$$

où k_1 et k_2 sont des constantes connues, λ est une constante inconnue. Cette forme définit donc une *relation linéaire* entre les deux concentrations c_A et c_B . Autrement dit, le *chemin d'échange est une droite*. La constante λ peut être calculée en introduisant les conditions initiales dans l'équation 31, qui devient alors une équation du 2° degré en λ . L'existence de deux racines, donc de deux solutions, et de deux chemins d'échange, est en harmonie avec les développements des chapitres précédents.

Dans un article ultérieur (38), GLUECKAUF définit les variables :

$$p_1 = \frac{b_1 b_2}{b_2 - b_1} c_1$$

$$p_2 = \frac{b_1 b_2}{b_2 - b_1} c_2$$

et montre que ces variables, substituées dans les équations de bilan, donnent les solutions suivantes :

$$p_1 = \lambda p_2 - \frac{\lambda}{1+\lambda}$$

et

$$(1 + p_1 - p_2)^2 + 4 p_1 p_2 = 0$$

La première solution définit une famille de droites (les chemins d'échange) dans le plan (p_1, p_2) , famille qui dépend du paramètre λ . La deuxième solution est l'équation d'une parabole, qui est l'enveloppe des chemins, extérieure au quadrant $(p_1 > 0, p_2 > 0)$ et tangente à l'axe p_2 au point $(p_1 = 0, p_2 = 1)$ (qui est le point caractéristique du diagramme).

On remarquera, à propos de cette solution, que la parabole enveloppe, dans le plan (p_1, p_2) ne dépend pas des coefficients d'équilibre a et b , par conséquent la famille de chemins non plus. L'utilisation des variables p_1 et p_2 permet d'avoir un *diagramme d'état unique pour toutes les isothermes de LANGMUIR*.

b) Adsorption de 3 constituants

Les solutions données par GLUECKAUF sont :

$$c_B = \alpha c_A + c_{B_0}$$

$$c_C = \gamma c_A + c_{C_0} \quad (32)$$

où α , γ , c_{B_0} et c_{C_0} sont des constantes, les deux dernières étant évidemment les valeurs de c_B et c_C respectivement lorsque $c_A = 0$. De même que précédemment, les concentrations sont linéairement reliées, et conduisent

à un *chemin d'échange rectiligne* dans un diagramme d'état à 3 dimensions. Le mode de calcul des constantes donné par GLUECKAUF est assez complexe et ne semble avoir aucune relation avec le cas des 2 constituants.

DAVISON (40) reprend de manière plus générale le traitement de GLUECKAUF. Il montre que si S_1, S_2, S_3 sont les racines de :

$$\frac{b_1 q_1}{q_1 - S} + \frac{b_2 q_2}{a_2 - S} + \frac{b_3 q_3}{a_3 - S} - 1 = 0 \quad (33)$$

on peut représenter l'évolution du système dans un diagramme où les coordonnées sont S_1, S_2, S_3 . A chaque racine correspond une "catégorie" de chemins que l'on peut tracer en gardant constantes deux racines et en faisant varier la troisième. Les chemins sont donc parallèles aux axes correspondants. On a donc une représentation "orthogonale" du diagramme d'état. Les concentrations sont données à partir des valeurs propres par :

$$c_j = \frac{1}{b_j} \frac{a_i a_k}{(a_j - a_i)(a_j - a_k)} \frac{(a_j - S_1)(a_j - S_2)(a_j - S_3)}{S_1 S_2 S_3} \quad (34)$$

Discussion des solutions antérieures

Les solutions de WALTER pour l'échange d'ions donnent des formules explicites pour la construction des transitions dans un profil de concentration, mais ne s'appliquent qu'à des situations très particulières. Les solutions de GLUECKAUF sont beaucoup plus générales. On peut d'ailleurs s'attendre à ce que la rectilinéarité des chemins soit une propriété valable quel que soit le nombre de constituants. Cependant elles ne donnent pas explicitement la forme des profils. D'autre part, ses solutions pour les cas de 2 espèces et de 3 espèces ont des formes différentes (la linéarité mise à part) et les constantes qui interviennent ne sont pas susceptibles d'une interprétation commune. Il en résulte que l'extension de ses solutions à un nombre quelconque de constituants n'est pas évidente. Par contre, les solutions de DAVISON sont généralisables, ainsi qu'il l'indique lui-même, mais ne donnent pas non plus explicitement l'équation des profils de transition.

Aussi nous proposons nous de présenter une solution explicite applicable à toute transition et quel que soit le nombre de constituants présents.

B - Nouvelles solutions

1) Equations de transitions

Remarquons d'abord qu'aussi bien les solutions de WALTER que celles de GLUECKAUF font intervenir des "concentrations limites". En effet, dans les équations 32 figurent les quantités c_{B0} et c_{C0} , valeurs respectives de c_B et c_C pour $c_A = 0$. De même, dans l'équation 30, y_i est la valeur de y_i au point où $y_A = 0$.

De plus, dans l'équation 30, si l'on fait $y_i = \underline{y}_i$, on obtient :

$$T = \sum_j y_j \alpha_j^A = T_A$$

T_A est la valeur de T au point où la concentration de l'espèce A s'annule.

Nous induisons que dans le cas le plus général, et même si la concentration de A ne s'annule pas en réalité dans le profil, les constantes qui apparaîtront dans la solution sont les "valeurs limites" de T et des y au point où un constituant, appelé *constituant de référence*, s'annule. En appelant y_{ir} la valeur de y_i au point d'annulation du constituant de référence r , la solution que nous supposons s'écrit donc :

$$y_i = \frac{\sqrt{T/T_r} - \alpha_r^i}{1 - \alpha_r^i} y_{ir} \quad (35)$$

de façon parallèle, ou par analogie avec l'équation 28, on trouve :

$$x_i = \frac{\sqrt{T_r/T} - \alpha_i^r}{1 - \alpha_i^r} x_{ir} \quad (36)$$

avec

$$T_r = \sum_j y_{jr} \alpha_j^r \quad (37)$$

On peut vérifier que ces équations satisfont bien les bilans de matière (équations 12) et les relations d'équilibre 24, et englobent les cas considérés par WALTER.

Notons que le choix du constituant de référence est arbitraire ici (ce n'est pas le cas chez WALTER).

En vertu des relations d'équilibre 25 et 26, et de l'équation 23, on peut récrire l'expression donnant T_r :

$$\left. \begin{matrix} x_r \rightarrow 0 \\ y_r \rightarrow 0 \end{matrix} \right\} T_r = \lim \frac{y_r}{x_r} = \sum_j y_{jr} \alpha_j^r = \frac{1}{\sum_j x_{jr} \alpha_j^r} \quad (38)$$

On constate que dans toutes les formules établies jusqu'à présent, il existe une certaine symétrie entre x et y : on passe de la forme en y à la forme en x en changeant y_j en x_j , α_j^y en α_j^x et T en $1/T$.

2) Relations entre concentrations limites

A partir de ces formules générales, on peut établir les rela-

tions entre les concentrations limites et entre les valeurs propres limites, en écrivant la relation 35 (respectivement 36) avec deux constituants de référence différents A et B, et en égalant dans les deux expressions les termes constants et les coefficients de $\sqrt{1/T}$ ou $\sqrt{T}$:

$$\frac{x_{iA}}{x_{iB}} = \frac{1 - \alpha_A^i}{1 - \alpha_B^i} \quad (39)$$

$$\frac{y_{iA}}{y_{iB}} = \frac{1 - \alpha_i^A}{1 - \alpha_i^B} \quad (40)$$

$$\frac{T_A}{T_B} = (\alpha_B^A)^2 \quad (41)$$

D'autre part, nous avons vu qu'à tout système ternaire du type 1 i n, subordonné au système complet 1, 2, ... n, on peut associer un point caractéristique situé sur le côté 1 n et dont la position est donnée par la quantité suivante que nous appellerons γ_i (voir section VII D, et équation E 11 en appendice)

$$\gamma_i = y_1(w) = \frac{1 - \alpha_1^i}{1 - \alpha_1^n} \quad (42)$$

Notons que les γ_i sont tous compris entre 0 et 1, et se rangent par ordre de i croissants. En faisant $i = n$, $A = i$, et $B = 1$ dans l'équation 40, et en comparant à l'expression 42, on peut écrire :

$$\frac{y_{ni}}{y_{n1}} = 1 - \gamma_i \quad (43)$$

La relation correspondante en x est obtenue par symétrie, comme indiqué plus haut :

$$\gamma_i' = x_1(w) = \frac{1 - \alpha_i^1}{1 - \alpha_n^1} \quad (44)$$

3) Equations des chemins d'échange

D'autre part, à partir de l'équation 35, écrite pour deux constituants i et j, par élimination de $\sqrt{T/T_r}$, on obtient :

$$\frac{1 - \alpha_i^r}{1 - \alpha_i^j} \frac{y_i}{y_{ir}} + \frac{1 - \alpha_j^r}{1 - \alpha_j^i} \frac{y_j}{y_{jr}} - 1 = 0 \quad (45)$$

ou encore, en utilisant la relation 40 :

$$\frac{y_i}{y_{ij}} + \frac{y_j}{y_{ji}} - 1 = 0 \quad (46)$$

L'équation 46 est une relation linéaire entre les concentrations y_i et y_j . Dans un système à n constituants, on peut écrire $n-2$ relations indépendantes de ce type qui définissent un *chemin d'échange rectiligne* dans le diagramme d'état des y . On peut écrire de même l'équation correspondante pour les x , obtenue simplement en changeant y en x dans l'équation 46.

L'équation 43 permet d'énoncer la propriété suivante pour les chemins d'échange rectilignes, illustrée par la figure 10 :

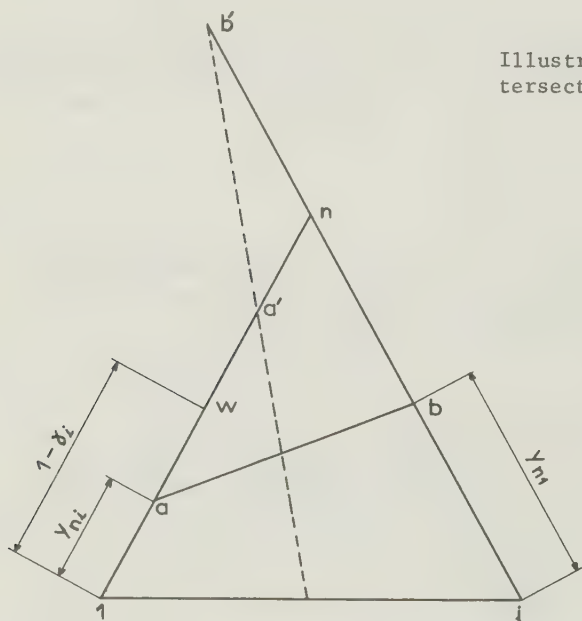


Fig. 10

Illustration du théorème des intersections

Théorème des intersections

Les segments interceptés par un chemin quelconque sur les côtés 1n et in du triangle 1in, sont dans un rapport égal à $1-y_j$.

Jointe au fait que les chemins sont rectilignes, cette propriété permet de construire très rapidement un réseau de chemins dans un diagramme ternaire. En effet, étant donné par exemple, un point quelconque a du côté 1n (la distance 1a étant égale à y_{ni}), le chemin passant

par ce point est entièrement déterminé si l'on connaît le point b où il coupe le côté i n. La position de ce point est donnée par :

$$b_i = y_{ni} = \frac{y_{ni}}{1 - \gamma_i} = \frac{a_i}{W_i}$$

4) Calcul des concentrations limites

Pour construire les chemins d'échange issus d'un point donné quelconque, il est nécessaire de pouvoir calculer les concentrations limites. Pour cela on réécrit l'équation 45 sous la forme suivante, obtenue après réarrangement, et en faisant $r = n$ et $j = 1$.

$$y_{in} = \frac{y_i \frac{1 - \alpha_n^i}{1 - \alpha_n^1}}{\frac{y_1}{y_{1n}} + \frac{\alpha_n^1 - \alpha_n^i}{1 - \alpha_n^1}} \quad (47)$$

Or, à l'aide de l'équation 43, on peut vérifier que la fraction figurant au numérateur de cette expression est égale à $1 - \gamma_i$, et le deuxième terme du dénominateur est égal à $-\gamma_i$. Si de plus on pose :

$$\frac{y_1}{y_{1n}} = g \quad (48)$$

l'équation 47 devient :

$$y_{in} = \frac{y_i (1 - \gamma_i)}{g - \gamma_i} \quad (49)$$

y_i et y_1 étant connus (composition du point donné), et γ_i donné par l'équation 42, les équations 48 et 49 permettent de calculer toute concentration limite y_{in} à partir de l'une d'elles, ici y_{1n} . Des formules analogues peuvent être établies avec d'autres indices, mais l'utilisation de y_{1n} est généralement plus commode. La formule correspondante pour les x est obtenue en remplaçant y par x et γ_i par γ_i' (équation 44).

Le calcul de y_{1n} est effectué de la manière suivante : on écrit que la somme des concentrations limites est égale à 1 (étant entendu que $y_{nn} = 0$). Posons :

$$G(g, y) = \sum_{i=1}^n y_{in} - 1 \quad (50)$$

La condition énoncée ci-dessus s'écrit alors :

$$G(g, y) = \sum_{i=1}^n \frac{y_i (1 - \gamma_i)}{g - \gamma_i} - 1 = 0 \quad (51)$$

Cette équation, dont l'importance sur un autre plan sera discutée plus loin, a été utilisée sous des formes différentes mais essentiellement équivalentes (2; 29; 4, équation 16; 5, équation 4; 40, équation 7 et équation 33 de ce texte).

Pour une composition donnée, symbolisée par y dans l'expression $G(g, y)$, g est l'inconnue de cette équation, qui mise sous forme polynomiale, est de degré $n-1$ en g . Une analyse analogue à celle faite pour l'équation caractéristique montre que la fonction G a n pôles pour $g = \gamma_i$ et a un zéro entre chaque paire de pôles (5). Puisque les γ_i se rangent par ordre d'indices croissants et que $\gamma_1 = 0$ et $\gamma_n = 1$, on peut écrire que l'équation 51 a $n-1$ racines positives en g telles que :

$$0 < g_1 < \gamma_2 < g_2 < \dots \gamma_k < g_k < \dots \gamma_{n-1} < g_{n-1} < 1 \quad (52)$$

La relation 52 peut être comparée à la relation 21 correspondant à l'équation caractéristique, à la relation 8 de DAVISON (40) et à la relation 5 de HELFFERICH (5).

5) Correspondance entre transitions et concentrations limites

On peut penser que, comme pour l'équation caractéristique, les $n-1$ racines de l'équation 51 correspondent chacune à une catégorie de chemins, donc à une transition. Pour démontrer ceci, nous allons établir la relation qui existe entre les diverses racines et le sens de variation des espèces dans les différentes catégories.

Considérons d'abord l'équation 45 dans laquelle on fait $r = n$ et $j = 1$. On peut alors considérer y_i comme fonction de y_1 , et calculer dy_i/dy_1 :

$$\frac{dy_i}{dy_1} = -y_{in} \frac{(1-\alpha_i^1)(1-\alpha_1^n)}{(1-\alpha_i^n)(1-\alpha_1^i)} \quad (i \neq 1, n)$$

En multipliant le dénominateur et le numérateur de la fraction par $\alpha_1^i \alpha_n^1$ on peut établir que cette fraction est égale à $\gamma_i - 1$, de sorte que

$$\frac{dy_i}{dy_1} = y_{in} (1 - \gamma_i) \quad (i \neq 1, n) \quad (53)$$

et le sens de variation relatif des espèces 1 et i dépend du signe de y_{in} .

Etudions maintenant le signe de y_{in} en fonction de la racine de l'équation 51 choisie. Soit g_k cette racine, k étant arbitraire. Alors :

$$y_{in} = \frac{y_i (1 - \gamma_i)}{g_k - \gamma_i}$$

$1 - \gamma_i$ étant positif, le signe de y_{in} , et par conséquent celui de dy_i/dy_1 , est le signe de la quantité $g_k - \gamma_i$. Par conséquent, en vertu des inégalités

52, pour $k < i$, les espèces i et l varient en sens inverse ; pour $k \geq i$, elles varient dans le même sens. Donc chacune des racines g_k définit un ensemble de sens de variations des diverses espèces, et par conséquent doit correspondre à une catégorie de transitions. En nous reportant à l'énoncé du premier théorème des pentes, nous pouvons alors énoncer la conclusion suivante :

Théorème des racines

Le $k^{\text{ième}}$ zéro g_k de la fonction G correspond à la $k^{\text{ième}}$ transition du profil réduit.

On peut aussi dire que la plus grande racine y_{1n} correspond à la première transition, la racine suivante à la deuxième transition, etc...

Si l'un des constituants est absent au point-composition considéré, mais apparaît dans la transition que l'on construit, il est toujours plus commode de prendre l'espèce absente plutôt que n , comme constituant de référence. En effet, les concentrations limites sont alors égales aux concentrations données, autrement dit, on se trouve dans le cas traité par WALTER.

6) Construction d'une transition k à partir d'une composition donnée

Ce paragraphe a pour but de résumer la procédure à suivre pour construire une transition à partir d'une composition donnée.

- 1 - On calcule les γ_i à l'aide de l'équation 42
- 2 - On reporte les γ_i et la composition donnée dans l'équation 51
- 3 - On calcule (par des méthodes numériques ou analytiques si n n'est pas trop grand) la racine g_k de l'équation 51
- 4 - On calcule les y_{in} par l'équation 49
- 5 - On calcule T_n par l'équation 37 (où on fait $r = n$)
- 6 - On reporte y_{in} et T_n dans l'équation 35 qui permet de construire le profil $y(T)$

7) Similitude de la fonction G , de la solution de HELFFERICH et de la solution de DAVISON

La forme équivalente, obtenue par HELFFERICH (5) par des voies différentes, est la suivante :

$$H(h, x) = \sum_i \frac{x_i (\alpha_n^1 - \alpha_i^1)}{h - \alpha_i^1} - 1 = 0 \quad (54)$$

Pour arriver à cette forme, récrivons l'équation 51 pour les x :

$$G' (g', x) = \sum_i \frac{x_i (1 - \gamma'_i)}{g' - \gamma'_i} = 0$$

Soit en explicitant γ'_i à l'aide de l'équation 44 :

$$G' = \sum_i \frac{x_i \frac{\alpha_i^1 - \alpha_n^1}{1 - \alpha_n^1}}{g' - \frac{1 - \alpha_i^1}{1 - \alpha_n^1}} - 1 = 0$$

Soit encore :

$$G' = \sum_i \frac{x_i (\alpha_i^1 - \alpha_n^1)}{g' (1 - \alpha_n^1) - 1 + \alpha_i^1} - 1 = 0$$

ou bien

$$G' (g', x) = \sum_i \frac{x_i (\alpha_n^1 - \alpha_i^1)}{[g' (\alpha_n^1 - 1) + 1] - \alpha_i^1} - 1 = 0$$

On vérifie que $G' (g', x) = H (h, x)$ si on pose :

$$g' (\alpha_n^1 - 1) - \alpha_i^1 = h$$

La signification de cette fonction a été exposée et son utilisation développée par HELFFERICH (5,6), auquel on se reportera. Donnons seulement la forme en y de la fonction H :

$$H (h, y) = \sum_i \frac{y_i (\alpha_n^1 - \alpha_i^1)}{1/h - \alpha_i^1} - 1 = 0 \quad (55)$$

et les zéros en h de H (x) et H (y) sont les mêmes (6).

Comparons maintenant à la forme donnée par DAVISON pour 3 constituants (cf. équation 33) que nous généralisons :

$$\sum \frac{b_i q_i}{a_i - S} - 1 = 0$$

Pour faire la transposition des notations, il suffit d'écrire sous une forme symétrique l'isotherme de LANGMUIR et la relation d'équilibre 26, soit :

$$q_i = \frac{a_i c_i}{1 + \sum_j b_j c_j}$$

et

$$y_i = \frac{\alpha_n^i x_i}{1 + \sum_j (\alpha_n^j - 1) x_j}$$

alors on pose

$$a_i = \alpha_n^i$$

$$b_j = \alpha_n^j - 1$$

la forme de DAVISON devient :

$$\sum_i \frac{(\alpha_n^i - 1) y_i}{\alpha_n^i - S} - 1 = 0$$

soit en multipliant par α_1^n :

$$\sum_i \frac{(\alpha_1^i - \alpha_1^n) y_i}{\alpha_1^i - \alpha_1^n S} - 1 = 0$$

qui est la forme de l'équation 55, si on pose :

$$\alpha_1^n S = 1/h$$

8) Construction des zones intermédiaires

Dans un système à 3 constituants, la première et la deuxième transition peuvent être construites directement à partir de la composition de l'alimentation et de la composition initiale, respectivement, comme indiqué ci-dessus. Le deuxième palier est inconnu. Il peut être construit graphiquement comme l'intersection des chemins 1 et 2, comme dans l'exemple de la figure 3. Algébriquement, il est déterminé en exprimant également l'intersection des deux chemins rectilignes.

De façon générale, le palier m situé entre deux transitions $m-1$ et m connues est déterminé en écrivant les équations des deux chemins (équation 46) :

$$\frac{y_i}{(y_{ij})_{m-1}} + \frac{y_j}{(y_{ji})_{m-1}} - 1 = 0$$

$$\frac{y_i}{(y_{ij})_m} + \frac{y_j}{(y_{ji})_m} - 1 = 0$$

où $(y_{ij})_m$ est la concentration limite de y_i quand $y_j = 0$ dans la transition m . En résolvant par rapport aux inconnues y_i et y_j , concentrations au plateau m :

$$(y_i)_m = \frac{[(y_{ji})_{m-1} - (y_{ji})_m] (y_{ij})_{m-1} (y_{ij})_m}{(y_{ij})_m (y_{ji})_{m-1} - (y_{ij})_{m-1} (y_{ji})_m} \quad (56)$$

Dans le cas des systèmes à 3 constituants, en vertu de l'équation 40 et de la relation :

$$(y_{ik})_m + (y_{jk})_m = 1$$

l'équation 56 devient :

$$(y_i)_2 = (y_{ij})_1 (y_{ik})_2 \quad (57)$$

Dans le cas général à n constituants, on doit avoir recours aux solutions de HELFFERICH (5,6) développées à partir de la fonction H . Dans de nombreux cas particuliers, où certaines espèces ne sont présentes que dans une partie du profil, des méthodes directes peuvent être utilisées, qui sont illustrées par des exemples présentés dans la troisième partie de ce travail.

9) Traitement des discontinuités

On a vu précédemment que pour les transitions stables, notre modèle donne lieu à une discontinuité décrite par le bilan de matière de l'équation 13

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = T \quad (\text{pour tout constituant}) \quad (13)$$

On montre que deux compositions quelconques, appartenant à une même transition dispersive, satisfont une relation de ce type également. Il suffit d'écrire les relations 35 et 36 pour deux compositions dénotées par ' et ". On trouve alors :

$$\frac{y_i' - y_i''}{x_i' - x_i''} = \sqrt{T'T''} \quad (58)$$

Ce résultat est indépendant du constituant i considéré. D'autre part écrivons la relation :

$$\frac{y_i - y_i'}{x_i - x_i'} = \frac{y_j - y_j'}{x_j - x_j'}$$

et considérons la composition (x_i', y_i', x_j', y_j') comme constante et la composition (x_i, y_i, x_j, y_j) comme une variable. En remplaçant les x par les y à l'aide de la relation 25, on obtient alors une relation linéaire entre

les seules variables y_i et y_j . Le chemin d'échange défini par l'équation 13 est donc rectiligne. Comme par ailleurs en tout point, les chemins d'échange définis par les équations 12 et 13 doivent être tangents, ces chemins, tous deux rectilignes doivent coïncider.

Il en résulte que, pour les systèmes à facteur de séparation constant, il existe un seul réseau de chemins, qui s'appliquent aussi bien aux transitions dispersives qu'aux transitions stables, pour lesquels ils représentent des solutions fictives. On peut donc appliquer les solutions 35 et 36 pour calculer les valeurs de T aux bornes d'une transition stable, puis localiser la discontinuité par les relations 58 et 13.

CONCLUSION

Nous avons étudié un modèle du processus d'échange d'ions en colonne, basé sur les hypothèses exposées dans l'introduction générale, et sur un type de relations d'équilibre qui est le plus général utilisé en pratique : la loi d'action de masse. Nous avons mis le problème en équation en définissant les variables de telle sorte que les équations soient à la fois les plus simples et les plus générales possibles. Puis, sans résoudre ces équations, nous avons mis en évidence les propriétés générales de leurs solutions, traduites géométriquement par les représentations des profils réduits et diagrammes d'état.

Dans le cas des systèmes à facteurs de séparation constants, des solutions analytiques sont présentées, qui permettent de construire à la règle à calcul, des profils comportant jusqu'à 4 constituants. Des développements effectués parallèlement par HELFFERICH étendent cette possibilité à un nombre quelconque de constituants.

Les résultats exposés concernent uniquement les systèmes ordonnés à n constituants pour lesquels les coefficients d'équilibre de la loi d'action de masse sont constants. Dans la deuxième partie, nous étudierons les systèmes non-ordonnés, et nous essayerons de lever la restriction concernant les coefficients constants.

NOTATIONS

- c_k : concentration de l'espèce k dans la solution (équivalents/litre)
 C : concentration totale de la solution (équivalents/litre)
 i, j, k : indices ou numéros d'ordre des espèces, rapports de partage, valeurs propres, transitions ou paliers
 K_{ij}^i : constante d'équilibre entre les espèces i et j , définie par l'équation 5 ; (sans dimension)
 n : nombre total de constituants d'un système ; indice désignant la dernière espèce d'un système, par ordre d'affinités
 q_k : concentration de l'espèce k dans la résine (équivalents/litre)
 Q : capacité unitaire d'échange de la résine (équivalents/litre)
 T : paramètre de percolation, défini par l'équation 11 ; (sans dimension)
 T_k : $k^{\text{ième}}$ racine de l'équation caractéristique
 T_{ki} : valeur de T_k au point où la concentration du constituant i s'annule
 $T(w)$: valeur double de T au point caractéristique
 u : variable de position, capacité d'échange en amont de la position considérée, définie par l'équation 2 ou 2' (équivalents)
 U : variable de temps, équivalents de solution ayant traversé une section donnée de la colonne, définie par l'équation 3 ou 3' (équivalents)
 v : volume de colonne en amont d'une position donnée (litres)
 V : volume de solution introduite dans la colonne (litres)
 W_u : volume de solution interstitielle en amont de la position définie par u (litres)
 x_k : fraction ionique équivalente de l'espèce k dans la solution, définie par l'équation 1 (sans dimension)
 x_{ki} : valeur de x_k au point où x_i s'annule
 y_k : fraction ionique équivalente de l'espèce k dans la résine, définie par l'équation 1 (sans dimension)
 y_{ki} : valeur de y_k au point où x_i (et y_i) s'annule
 $x_i(w), y_i(w)$: valeurs de x_i et y_i au point w
 ϵ : porosité locale du lit (sans dimension)
 v_i, v_j : charges des espèces ioniques i et j

REFERENCES

- 1 KLEIN G., TONDEUR D., VERMEULEN T. - University of California, Sea Water Conversion Laboratory, 1965, Rapport 65-3
- 2 TONDEUR D., KLEIN G., VERMEULEN T. - Ibid., 1965, Rapport 65-4
- 3 KLEIN G., TONDEUR D., VERMEULEN T. - Ind. Eng. Chem. Fund., 1967, 6, 339
- 4 TONDEUR D., KLEIN G. - Ibid., 1967, 6, 351
- 5 HELFFERICH F.H. - Ibid., 1967, 6, 362
- 6 HELFFERICH F.H., KLEIN G. - Monographie à paraître chez M. DEKKER, N.Y.
- 7 RACHINSKII V.V. - "The General Theory of Sorption Dynamics and Chromatography", Traduction du russe, Consultants Bureau, N.Y., 1965
- 8 GLUECKAUF E. - Proc. Roy. Soc. London, 1946, A 186, 35
- 9 GLUECKAUF E. - J. Chemical Society, London, 1947, 1302-1329
- 10 DE VAULT D. - J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 532
- 11 CLAZIE R.N., KLEIN G., VERMEULEN T. - University of California, Sea Water Conversion Laboratory, 1967, Rapport 67-4
- 12 SHILOH K. - Thèse de M.S. Université de Californie, Berkeley, 1965
- 13 KLEIN G. et al. - University of California, Sea Water Conversion Laboratory, Travaux non publiés
- 14 TONDEUR D. - A paraître
- 15 GIDDINGS J.C., MALLIK J.L. - Ind. Eng. Chem., 1967, 59, 18
- 16 STALKUP F.I., DEANS H.A. - A.I.Ch.E. J., 1963, 9, 106
- 17 DAVIS H.T. - Introduction to Non-linear Differential and Integral Equations, Dover, New York, 1962, chapitres 1 et 2
- 18 ELGERD O.I. - Control Systems Theory, Mc Graw Hill, 1967, chap. 3
- 19 HIESTER N.K., VERMEULEN T. - Chem. Eng. Progr., 1952, 48, 505
- 20 GOLDEN F. - Communication personnelle, 1967

- 21 PARIS A. - Les procédés de rectification dans l'industrie chimique, Dunod 1959, chapitre 3
- 22 WEI J., PRATER C. - Advances in Catalysis, 1962, 13, 203
A.I.Ch.E. J., 1963, 9, 77
- 23 TONDEUR D. - Génie Chimique, 1968, 100, 1058
- 24 LANDAU L.D., LIFSCHITZ E.M. - Fluid Mechanics (Course of Theoretical Physics, Vol. 6), Pergamon 1959, \$ 92
- 25 SILLEN L.G. - Arkiv för Kemi 1950, 2, 477
- 26 VERMEULEN T. - Advances in Chemical Engineering, 1958, Vol. 2
- 27 HELFFERICH F.H. - Angew. Chemie (Edition Intern.), 1962, 1, 440
- 28 TUDGE A.P. - Can. J. Physics, 1961, 39, 1611
- 29 HELFFERICH F.G. - Communication personnelle, 1965
- 30 TREMILLON B. - Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthier-Villars, 1965
- 31 SILLEN L.G. - Arkiv för Kemi, 1946, 22 A, 1
- 32 AMUNDSON N.R., ARIS R., SWANSON R. - Proc. Roy. Soc., 1965, A 286, 129
- 33 DEANS H.A., HORN F., KLAUSNER - Article présenté au 60^{ème} Meeting de l'A.I.Ch.E., New York, Nov. 1967
- 34 COLLINS C.G., DEANS H.A. - A.I.Ch.E. J., 1968, 14, 25
- 35 LIGHTHILL M.J., WHITHAM G.B. - Proc. Roy. Soc., 1955, A 229, 281
- 36 GOLDSTEIN S. - Proc. Roy. Soc., 1953, A 219, 151 et 171
- 37 WALTER J.E. - J. Chem. Phys., 1945, 13, 229
- 38 GLUECKAUF E. - Disc. Faraday Soc., 1949, 7, 12
- 39 SMIT W.M. - Disc. Faraday Soc., 1949, 7, 38
- 40 DAVISON B. - Disc. Faraday Soc., 1949, 7, 45
- 41 WILSON J. - J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1583
- 42 OFFORD A.C., WEISS J. - Disc. Faraday Soc., 1949, 7, 26
- 43 GLUECKAUF E. - Disc. Faraday Soc., 1949, 7
- 44 LAINE E. - Précis d'Analyse Mathématique, Tome II, p. 111, Vuibert 1927

DEUXIEME PARTIE

DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES GENERALES DES SYSTEMES NON-ORDONNES

RESUME

I - INTRODUCTION ET RAPPEL

II - SYSTEMES TERNAIRES NON-ORDONNES

- A - Notion d'inversion
- B - Propriétés de la droite d'inversion
- C - Propriétés des diagrammes d'état à une inversion
- D - Système à deux inversions
- E - Propriétés des diagrammes d'état à deux inversions
- F - Critères d'inversion
- G - Situation des points caractéristiques

III - TOPOLOGIE DES SYSTEMES A DEUX DIMENSIONS

- A - Généralisation du diagramme d'état à deux dimensions
- B - Equation caractéristique des systèmes à deux dimensions
- C - Catégories de chemins
- D - Frontières du diagramme
- E - Points caractéristiques
- F - Configurations isomorphes
- G - Diagrammes à six points caractéristiques
- H - Orthogonalisation
- I - Etude topologique des inversions
- J - Configurations possibles des systèmes régis par la loi d'action de masse

IV - QUELQUES GENERALISATIONS

- A - Définition des éléments d'inversion
- B - Propriétés énumératives des éléments d'inversion
- C - Incidences
- D - Critères d'inversion
- E - Intersections d'éléments d'inversion
- F - Domaines ordonnés
- G - Propriétés particulières aux hyperplans d'inversion
- H - Propriétés des profils réduits et diagrammes d'état

V - CONCLUSION

REFERENCES

R E S U M E

On montre que les systèmes régis par la loi d'action de masse, lorsque toutes les espèces n'ont pas la même valence, ne sont pas toujours ordonnés. Suivant la composition, l'ordre des affinités peut être différent, à concentration totale constante, et même lorsque les coefficients d'équilibre sont constants.

Ce phénomène d'inversion des affinités est illustré pour le cas des systèmes ternaires, qui peuvent comporter une ou deux inversions. Puis, on étudie les propriétés de ces systèmes ternaires d'une manière générale à l'aide d'arguments topologiques, qui permettent d'identifier les configurations possibles des diagrammes d'état et de dégager leurs propriétés, indépendamment des relations d'équilibre.

Enfin, on essaye de généraliser certaines de ces propriétés aux systèmes à n constituants, par des arguments relevant de la topologie et de l'analyse combinatoire : ceci conduit à proposer une forme généralisée des théorèmes démontrés pour les systèmes ordonnés.

I - INTRODUCTION

Dans la première partie de ce travail, on a présenté une synthèse et une extension de la théorie des colonnes d'échange d'ions soumises à un changement brusque de composition de l'alimentation. Le modèle utilisé est basé principalement sur les hypothèses suivantes :

- on suppose l'équilibre établi à tout moment et en tous points entre les phases en présence
- on suppose être en présence d'un système "ordonné d'espèces distinctes".

On dit que des espèces sont distinctes lorsque leurs affinités pour la résine échangeuse, mesurées par les rapports de partage y/x , sont distinctes. On dit que le système est ordonné quand ces affinités se classent dans un ordre déterminé et invariable.

Cette deuxième partie a pour but d'étudier les systèmes "*non ordonnés d'espèces distinctes*". Un système est non-ordonné lorsque se produisent des "*inversions*" dans l'ordre des rapports de partage. La possibilité de telles inversions est bien connue pour les systèmes binaires, lorsque le coefficient d'équilibre dépend de la composition, et est supérieur à 1 dans un certain domaine de composition, inférieur à 1 dans un autre (voir, par exemple REICHENBERG (14)). Ceci se traduit par des isothermes ayant un point d'inflexion (ou plusieurs). L'influence d'un tel phénomène sur le comportement des colonnes a été étudié par exemple par GLUECKAUF (15), KLAMER et VAN KREVELEN (16) et TUDGE (17). SMIT (13) et GLUECKAUF (1) ont semble-t-il été les premiers à se préoccuper, du point de vue théorique, du comportement des systèmes ternaires comportant des inversions (systèmes "*azéotropiques*"), mais sans qu'une étude systématique ait été entreprise.

Dans le premier chapitre du présent texte, on étudiera les systèmes ternaires régis par la loi d'action de masse, et on montrera que des inversions peuvent se produire dans un tel système, même lorsque les 3 systèmes binaires qu'il comprend ne comportent pas d'inversions. (Les isothermes binaires régies par la loi d'action de masse n'ont pas de point d'inflexion quand le coefficient d'équilibre K est constant).

Des critères seront établis pour l'existence de ce phénomène et ses conséquences sur la configuration des profils de concentration et diagrammes d'état seront examinées.

Le deuxième chapitre vise à étendre la représentation du diagramme d'état triangulaire à des systèmes régis par des contraintes plus complexes, mais tels que l'état du système puisse toujours être représenté par *deux* variables indépendantes. Des considérations purement topologiques permettent d'identifier les diverses configurations possibles des diagrammes d'état ; appliquées aux systèmes ternaires régis par la loi d'action de masse, elles permettent de démontrer les propriétés générales de ces systèmes.

Enfin, le troisième chapitre est un essai de généralisation des notions développées dans les deux premières parties, aux systèmes à n constituants. On cherche surtout à définir une méthode d'étude et à induire les règles de base, plutôt qu'à établir des démonstrations rigoureuses.

Les notions de base, les hypothèses, la notation et la terminologie sont celles de la première partie, dont les principaux résultats sont rappelés ci-dessous.

RAPPEL

Les hypothèses sur lesquelles repose le modèle étudié sont les suivantes :

- On suppose l'équilibre établi instantanément entre la solution et la résine échangeuse en tout point de la colonne.

- On suppose qu'il n'y a pas de réactions secondaires, telles que neutralisation, complexation, précipitation, de sorte que les espèces ioniques sont conservées.

- On suppose que l'écoulement est unidirectionnel-piston.

- On considère le processus qui consiste à introduire une solution de composition constante dans une colonne ou une portion de colonne où la composition initiale est la même en tous points.

Les équations de base qui régissent le système de n espèces ioniques sont :

- $n-1$ relations d'équilibre, de la forme :

$$\left(\frac{y_i}{x_i}\right)^{v_j} / \left(\frac{y_j}{x_j}\right)^{v_i} = K_j^i \quad (1)$$

où v_i et v_j représentent les valences respectives des espèces ioniques i

et j . K_j^i est le coefficient d'équilibre entre les espèces i et j , que l'on supposera constant.

- 2 relations "stoechiométriques" :

$$\sum x_i = \sum y_i = 1 \quad (2)$$

- $n-1$ bilans de matière (2) :

$$\frac{dy_i}{dx_i} = T \quad (\text{pour tout } i) \quad (3)$$

où T est le paramètre de percolation, défini par :

$$T = \frac{C (V - v\epsilon)}{vQ} \quad (4)$$

On a montré dans la première partie que le système d'équations 1 à 3 pouvait se mettre sous la forme d'un système de $n-1$ équations différentielles linéaires et homogènes du premier ordre, à coefficients dépendant de la composition et des paramètres T , et dont les inconnues sont $n-1$ variables du type dy_i/dy_n par exemple.

Pour une composition donnée, ce système a des solutions non banales pour $n-1$ valeurs distinctes du paramètre T . Ces valeurs, appelées les "*valeurs propres*" sont les racines de "*l'équation caractéristique*", obtenue en annulant le déterminant du système linéaire. L'équation caractéristique s'écrit, pour les systèmes régis par la loi d'action de masse :

$$\sum v_i \frac{y_i x_i}{T x_i - y_i} = 0 \quad (5)$$

et les solutions du système s'expriment par $n-1$ équations du type :

$$\frac{dy_i}{dy_n} = \frac{dx_i}{dx_n} = \frac{v_i}{v_n} \frac{x_i y_i}{x_n y_n} \frac{T x_n - y_n}{T x_i - y_i} \quad (6)$$

Dans un "*diagramme d'état*" à $n-1$ dimensions, où les coordonnées sont $n-1$ concentrations dans l'une des phases (les y_i par exemple), chaque valeur propre définit une direction caractéristique, déterminée par la relation 6. En tout point, il y a donc $n-1$ directions caractéristiques, les enveloppes de ces directions constituent un réseau de "*chemins d'échange*" classés en $n-1$ catégories correspondant aux $n-1$ valeurs propres. Par tout point du diagramme passe donc un seul chemin de chaque catégorie.

La valeur propre T est considérée comme paramètre le long des chemins de la catégorie correspondante. Le sens des T décroissants correspond à des transitions "*dispersives*" qui se propagent dans la colonne en s'élargissant de plus en plus. Le sens des T croissants correspond à des

transitions "*stables*" qui se propagent en conservant leur forme.

Une représentation moins abstraite du processus d'échange consiste à tracer la distribution des concentrations en fonction de la position dans la colonne, ou de la variable l/T (profil réduit ou isochrone réduite). Un tel profil comprend des "paliers" où la composition est constante, et des "transitions" où la composition varie. Dans le diagramme d'état, un tel profil correspond à un "trajet" composé de portions de chemins de catégories différentes, chaque portion correspondant à une transition.

Le comportement de la colonne d'échange d'ions, représenté par l'allure du profil réduit, obéit à des règles qui sont liées à la configuration du diagramme d'état. Les principales règles *applicables aux systèmes ordonnés* sont résumées ci-dessous.

On a fait la convention de désigner les diverses espèces par des indices croissants dans l'ordre de leurs rapports y/x décroissants, de sorte que l'on a :

$$\frac{y_1}{x_1} > \frac{y_2}{x_2} > \dots > \frac{y_n}{x_n}$$

Les valeurs propres T (et les catégories correspondantes de chemins et de transitions) sont également indexées par ordre de valeurs décroissantes.

Théorèmes des transitions

1er théorème : Nombre de transitions

Le profil réduit (ou le trajet d'échange) d'un système ordonné à n constituants distincts est constitué par une alternance de n paliers et $n-1$ transitions.

2ème théorème : Ordre des transitions

Dans un profil réduit (ou un trajet d'échange), il y a une transition et une seule de chaque catégorie. Les transitions se succèdent d'amont en aval par ordre d'indices croissants, de sorte qu'à la k ème transition correspond la valeur propre T_k .

Théorèmes des annulations

1er théorème : Ordre des annulations

Le point d'annulation de l'espèce k ne peut se trouver que

dans la catégorie (transition) $k-1$ ou k .

Ou encore :

Seuls les constituants k et $k+1$ peuvent avoir un point d'annulation dans la k ième catégorie (transition).

2ème théorème : Nombre d'annulations

La concentration de toute espèce absente *soit* initialement dans la colonne, *soit* dans l'alimentation, possède un point d'annulation et un seul, situé à la borne entre un palier et une transition. La concentration de toute espèce présente initialement dans la colonne *et* dans l'alimentation ne présente pas de point d'annulation.

Théorèmes des pentes

1er théorème : Sens de variation

Dans la k ^{ième} catégorie (transition) les concentrations des k premières espèces varient dans le même sens ; celles des $n-k$ autres espèces varient en sens opposé aux premières.

2ème théorème : Monotonie

Le long d'un chemin d'échange donné (dans une transition donnée) les concentrations, rapports de partage et valeurs propres varient de façon monotone.

3ème théorème : Nature des transitions

Une transition est entièrement stable ou entièrement dispersive ; elle ne peut comporter une partie stable et une partie dispersive. La k ième transition est stable si l'une quelconque des k premières espèces y décroît *et/ou* si l'une quelconque des $n-k$ dernières espèces y croît. Elle est dispersive dans les cas contraires.

II - SYSTEMES TERNAIRES NON-ORDONNES

Ce chapitre vise essentiellement à introduire des notions nouvelles à l'aide d'exemples relativement simples. Des considérations plus générales seront présentées dans les chapitres suivants.

A - Notion d'inversion

Soit le système des trois espèces ioniques A, B, C de valences respectives v_A , v_B , v_C . Les relations d'équilibre et de stoechiométrie applicables à ce système sont :

$$\left(\frac{y_A}{x_A}\right)^{v_B} / \left(\frac{y_B}{x_B}\right)^{v_A} = K_B^A \quad (7)$$

$$\left(\frac{y_A}{x_A}\right)^{v_C} / \left(\frac{y_C}{x_C}\right)^{v_A} = K_C^A \quad (8)$$

$$y_A + y_B + y_C = x_A + x_B + x_C = 1 \quad (9)$$

On dira qu'il y a une *inversion* entre les constituants A et B si le diagramme d'état peut être divisé en deux domaines tels que dans l'un, on ait l'inégalité $y_A/x_A > y_B/x_B$ pour toute composition, et dans l'autre $y_A/x_A < y_B/x_B$ pour toute composition. Ces deux domaines sont alors séparés par une courbe le long de laquelle l'égalité suivante est vérifiée :

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{y_B}{x_B} \quad (10)$$

cette courbe sera appelée *courbe d'inversion AB*.

La forme et les propriétés de la courbe d'inversion peuvent être précisées en résolvant le système d'équations 7 à 10. En combinant 7 et 10, on obtient :

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{y_B}{x_B} = K_B^A \frac{1}{v_B - v_A} \quad (11)$$

Posons :

$$C_i = K_B^A \frac{1}{v_B - v_A} \quad (12)$$

Alors, en combinant 8, 11, 12, il vient :

$$\frac{y_C}{x_C} = \frac{C_i v_C}{K_C^A} \quad (13)$$

D'autre part, en combinant 9, 11, 12, on tire :

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{y_B}{x_B} = \frac{y_A + y_B}{x_A + x_B} = \frac{1 - y_C}{1 - x_C} = C_i \quad (14)$$

On résout 13 et 14 par rapport à y_C :

$$y_C^* = \frac{C_i v_C / v_A (1 - C_i)}{C_i v_C / v_A - C_i K_C^A 1 / v_A} = \frac{1 - C_i}{(v_A - v_C) / v_A K_C^A 1 / v_A} \quad (15)$$

où l'astérisque dénote la valeur se rapportant à la courbe d'inversion.

Si les coefficients d'équilibre K_B^A et K_C^A dépendent de la composition, et peuvent être exprimés par exemple en fonction de y_A et y_C , l'équation 15 est une relation entre ces deux concentrations, qui définit la courbe d'inversion dans le diagramme d'état. Dans la suite, on supposera que les coefficients d'équilibre sont constants. Dans ce cas, C_i est une constante et la relation 15 définit une droite, appelée *droite d'inversion AB*, et qui est parallèle au côté AB du triangle (y_C^* étant constant).

L'inversion n'a évidemment de signification que si la droite d'inversion coupe le triangle, c'est à dire lorsque y_C^* est compris entre 0 et 1. On peut montrer, à partir de la relation 15, que cette condition peut s'écrire :

$$K_B^A \in (1, K_C^A \frac{v_B - v_A}{v_C}) \quad (16)$$

La figure 1 montre le diagramme d'état d'un système où se produit une inversion AB, avec les mêmes conventions que dans la première partie**.

** La catégorie 1 de chemins est représentée en traits pleins, la catégorie 2 en traits discontinus. Les flèches indiquent le sens des T décroissants (transitions dispersives).

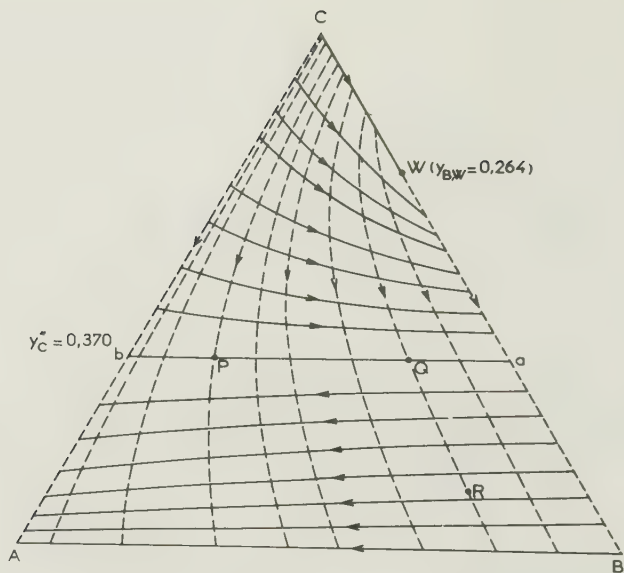


Fig. 1

Exemple de diagramme ternaire à une inversion

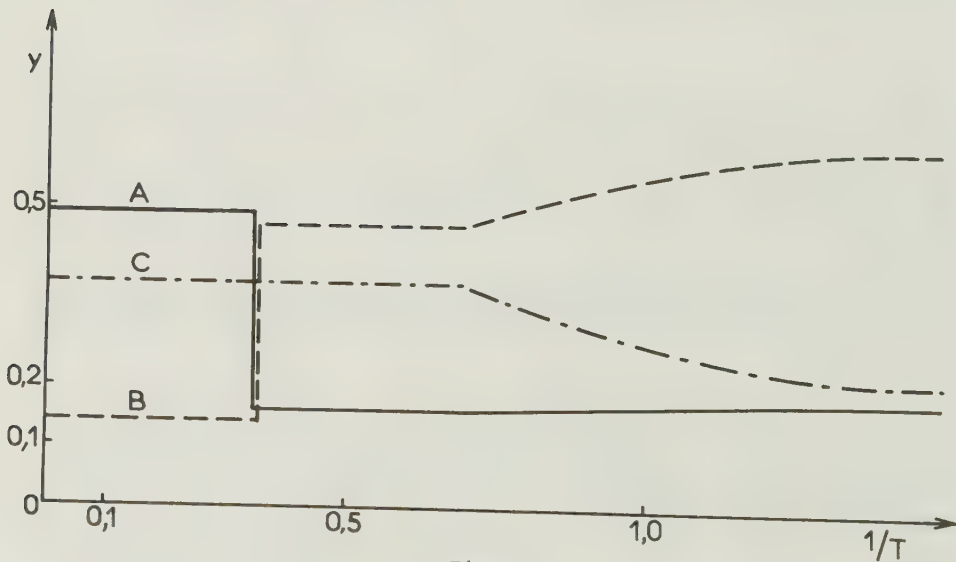


Fig. 2

Profil réduit dont la première transition coïncide avec une droite d'inversion (correspondant au trajet PQR de la figure 1)

Les données relatives à cette figure sont les suivantes :

$$K_B^A = 2,88 \quad K_C^A = 17,50$$

$$\nu_A = 1 \quad \nu_B = 2 \quad \nu_C = 2$$

On peut vérifier que l'on a :

$$1 < K_B^A < K_C^A \frac{\nu_B - \nu_A}{\nu_C}$$

et que par conséquent, la condition 16 est satisfaite.

B - Propriétés de la droite d'inversion

On a montré, dans la première partie, que pour tout système ordonné régi par la loi d'action de masse, les valeurs propres s'intercalent entre les rapports de partage, de sorte que :

$$\frac{y_A}{x_A} > T_1 > \frac{y_2}{x_2} > T_2 > \dots T_{n-1} > \frac{y_n}{x_n} \quad (17)$$

où, par convention, on désigne par l'indice 1 l'espèce ayant le plus grand rapport de partage, par l'indice 2 la suivante, etc... ; l'égalité d'une valeur de T et d'un rapport de partage adjacent n'est possible que sur la frontière du diagramme.

Considérons le système ternaire de la figure 1. En appliquant les relations 7 et 8 au sommet A par exemple, où $y_A/x_A = 1$, on établit qu'en ce point, la valeur limite du rapport y_B/x_B est $(1/K_B^A)^{1/\nu_A}$, et la valeur limite de y_C/x_C est $(1/K_C^A)^{1/\nu_A}$. Par conséquent, pour le sommet A, on a :

$$\frac{y_A}{x_A} = 1 > \frac{y_B}{x_B} = (1/K_B^A)^{1/\nu_A} > \frac{y_C}{x_C} = (1/K_C^A)^{1/\nu_A}$$

et de même, pour tout point situé du même côté de la droite d'inversion, la séquence des rapports de partage est :

$$\frac{y_A}{x_A} > \frac{y_B}{x_B} > \frac{y_C}{x_C}$$

et par conséquent, en vertu de la relation 17 :

$$\frac{y_A}{x_A} > T_1 > \frac{y_B}{x_B} > T_2 > \frac{y_C}{x_C} \quad (18)$$

De la même façon, on établit que dans le domaine contenant le sommet C, on a :

$$\frac{y_B}{x_B} > T_1 > \frac{y_A}{x_A} > T_2 > \frac{y_C}{x_C} \quad (19)$$

Sur la droite d'inversion AB, l'égalité suivante est donc nécessairement satisfaite :

$$\frac{y_A}{x_A} = T_1 = \frac{y_B}{x_B} \quad (20)$$

et d'après l'équation 14 :

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{y_B}{x_B} = T_1 = \frac{1-y_C}{1-x_C} = C_i$$

C_i étant une constante, on obtient par différentiation :

$$\frac{dy_A}{dx_A} = \frac{dy_B}{dx_B} = \frac{dy_C}{dx_C} = T_1 = C_i$$

Sur la droite d'inversion, les bilans de matière différentiels sont satisfaits, et la droite d'inversion AB est donc un chemin d'échange de la catégorie 1 puisque la valeur propre qui le définit est la plus grande, T_1 . Il en résulte, d'après une propriété établie dans la première partie (et qui n'est pas restreinte aux systèmes ordonnés) qu'aucun chemin de la catégorie 1 ne peut couper la droite d'inversion AB, mais que par tout point de cette droite passe un chemin de la catégorie 2.

Notons que la droite d'inversion AB est un chemin de la catégorie 1 du fait que l'inversion AB met en jeu les deux premières espèces par ordre d'affinités. Si les deux dernières espèces étaient mises en jeu, l'égalité qui prévaudrait serait du type :

$$\frac{y_2}{x_2} = T_2 = \frac{y_3}{x_3}$$

et ferait intervenir la plus petite valeur propre T_2 , définissant ainsi un chemin de catégorie 2. On résume les remarques ci-dessus par l'énoncé suivant :

Propriété 1

La droite d'inversion est donc un chemin particulier, qui se distingue des autres chemins de sa catégorie par les propriétés suivantes :

- il est rectiligne et parallèle à un côté du triangle
- la concentration et le rapport de partage de l'espèce non concernée par l'inversion sont constants
- les rapports de partage des deux constituants "inversés" et la valeur propre T de la catégorie correspondante sont constants et égaux.

On note que ce chemin correspond en quelque sorte à un "échange isotopique" entre les espèces A et B suivant une isotherme linéaire, le troisième constituant C restant insensible à cet échange. C'est en ce sens que l'on peut dire que les espèces A et B ont même affinité pour la résine et cela justifie le choix du rapport y/x pour mesurer l'affinité.

La figure 2 montre un profil dont la première transition correspond à la droite d'inversion. Le trajet correspondant est représenté par PQR dans le diagramme d'état de la figure 1.

C - Propriétés du diagramme d'état à une inversion

On a vu, dans la première partie, que dans un système ordonné, la nature dispersive ou stable d'une transition est liée à la nature des constituants dont la concentration augmente (théorème des pentes ; nature des transitions). Pour un chemin de la catégorie 1, correspondant à la première transition d'un profil, on peut énoncer, par exemple : la première transition est dispersive si la concentration de l'espèce 1 augmente, stable si la concentration de l'espèce 2 augmente.

Or, nous référant toujours à la figure 1, dans le domaine ordonné qui contient le sommet C, l'inégalité 19 nous indique que B est l'espèce 1, alors que B est l'espèce 2 dans l'autre domaine, en vertu de 18. Par conséquent, en se déplaçant le long d'un chemin de catégorie 1 du côté AC vers le côté BC (y_B augmentant), on aura une transition dispersive, (correspondant au sens des T décroissants), dans le domaine contenant le sommet C, et une transition stable (sens des T croissants) dans le domaine contenant les sommets A et B. On énonce :

Propriété 2

Pour une même catégorie de chemins, le sens de variation de T est différent de part et d'autre de la droite d'inversion appartenant à cette catégorie.

Un raisonnement semblable, appliqué aux chemins de la catégorie 2, montre que ceux-ci ne sont pas affectés par l'existence d'une inversion de première catégorie.

Le théorème du nombre de transitions, selon lequel tout profil réduit comprend $n-1$ transitions, et applicable ici : en effet, on constate que tous les chemins d'une catégorie coupent tous les chemins de l'autre. Par conséquent, il est toujours possible de connecter deux points quelconques du diagramme par un trajet comprenant 2 portions de chemins dans un ordre déterminé. Le théorème de l'ordre des transitions reste également applicable.

Il en résulte que le théorème du nombre d'annulations reste valable : il est clair, d'après la figure 1, qu'un trajet reliant deux points à l'intérieur du diagramme ne coupe pas les côtés du triangle, et qu'il ne peut y avoir de trajet coupant deux fois un même côté. Le théorème de l'ordre des annulations est valable également, à condition de l'appliquer séparément aux deux domaines.

D - Système à deux inversions

On peut répéter pour les autres couples d'espèces le raisonnement fait pour le couple AB, et obtenir des critères et formules analogues. En particulier, il est possible de construire un système comportant deux inversions en satisfaisant simultanément deux critères tels que 16. La figure 3 en est un exemple, et est obtenue avec les valeurs suivantes des constantes :

$$\begin{array}{lll} K_B^A = 2,00 & K_C^A = 1,68 & \\ v_A = 1 & v_B = 4 & v_C = 2 \end{array}$$

On vérifie que :

$$1 < K_B^A < K_C^A \frac{v_B - v_A}{v_C} = 2,18$$

et par conséquent, le critère pour l'existence d'une inversion AB est satisfait. D'autre part, on peut calculer :

$$K_B^C = \frac{K_B^A v_C / v_A}{K_C^A v_B / v_A} = 0,5$$

et vérifier que :

$$1 > K_B^C > K_A^C \frac{v_B - v_C}{v_A} = 0,354$$

de sorte que le critère pour l'existence d'une inversion BC est également satisfait.

Les propriétés démontrées précédemment pour la droite d'inversion AB restent valables ici, et des propriétés analogues pour l'inversion BC peuvent être développées.

E - Propriétés du diagramme d'état à deux inversions

On se contentera ici de faire quelques observations sur la figure 3, et d'induire certains résultats. Ceux-ci seront repris de manière plus complète dans les chapitres suivants.

Dans l'exemple de la figure 3, le diagramme d'état comprend trois domaines ordonnés. Par un raisonnement analogue à celui présenté ci-dessus pour le système à une inversion, on peut montrer que, dans le domaine contenant le sommet C, l'ordre des affinités est $B > A > C$. Dans le domaine contenant le sommet A, l'ordre est $A > C > B$. Enfin dans le domaine intermédiaire, il est $A > B > C$.

Les mêmes raisonnements que ci-dessus peuvent être effectués séparément pour les deux droites d'inversion. Comme dans l'exemple à une

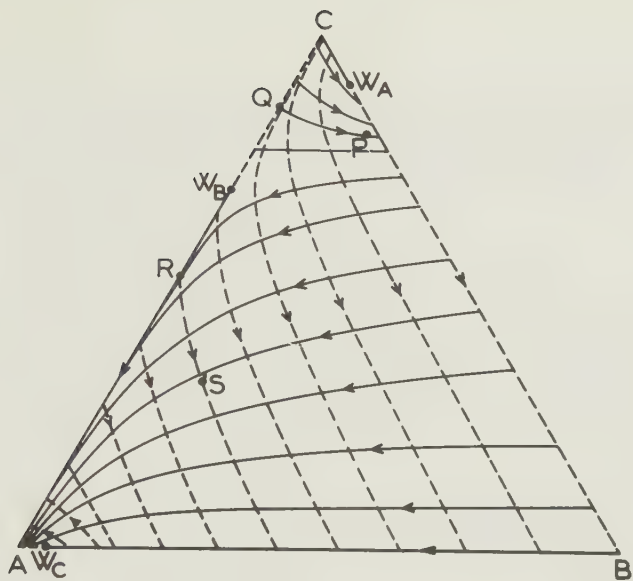


Fig. 3

Exemple de diagramme ternaire à deux inversions

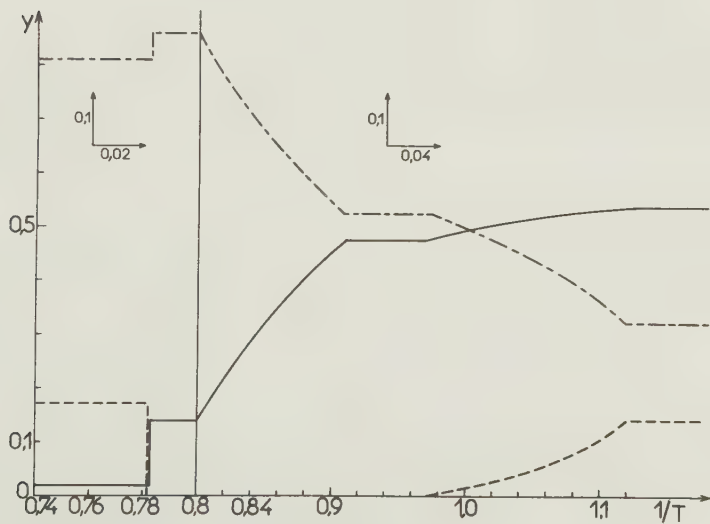


Fig. 4

Exemple de profil réduit comprenant trois transitions (correspondant au trajet PQRS sur la figure 3)

inversion traité plus haut, la droite d'inversion AB appartient à la catégorie 1. La droite d'inversion BC appartient à la catégorie 2, et de part et d'autre de cette droite, le sens des T décroissants (indiqué par des flèches) le long des chemins de catégorie 2 est différent.

On observe que la configuration du réseau de chemins est différente de celle d'un système ordonné ou d'un système à une inversion :

- il y a 3 points caractéristiques, désignés par W_A , W_B , W_C , contre un seul dans les exemples précédents (la notion de point caractéristique a été exposée dans la première partie ; on rappelle qu'un point caractéristique est situé à une frontière du diagramme, et sépare les intersections de cette frontière avec deux catégories différentes de chemins).

- toutes les courbes d'une catégorie ne coupent pas toutes les courbes de l'autre.

Ces propriétés qui touchent à la topologie des réseaux, seront explicitées dans le chapitre suivant. Mais on peut affirmer dès maintenant que le théorème du nombre de transitions n'est plus applicable : par exemple le point P ne peut être relié au point S par un trajet composé successivement d'un chemin de catégorie 1, puis d'un chemin de catégorie 2. Il est nécessaire d'introduire un chemin additionnel, en l'occurrence, une portion du côté AC du triangle. Un tel profil, comprenant trois transitions, est représenté sur la figure 4. Le constituant B a deux points d'annulation, ce qui montre que le théorème du nombre d'annulations n'est plus valable. (Voir à ce sujet l'appendice F de la première partie).

D'un point de vue physique, il semble difficilement concevable qu'il puisse exister une zone dans laquelle B est entièrement absent. En réalité, en présence des divers effets cinétiques, on peut s'attendre à l'existence d'une zone intermédiaire où la concentration de ce constituant sera faible et sensiblement constante.

Par contre, on peut étendre la validité des énoncés des autres théorèmes moyennant, d'une part, la convention déjà faite plus haut de les appliquer séparément aux divers domaines ordonnés, d'autre part la convention de ne pas compter, le cas échéant, la transition additionnelle. Autrement dit, dans le profil de la figure 4, les théorèmes de l'ordre des transitions, des pentes, de l'ordre des annulations, peuvent s'appliquer en désignant par 1 et 2 les deux transitions des extrémités.

Ces remarques nous conduisent à distinguer deux types de transitions : les *transitions additionnelles* qui appartiennent à un côté du triangle ; et les "*transitions propres*" auxquelles s'appliquent les théorèmes mentionnés ci-dessus. De plus, on verra plus loin de façon générale que le deuxième théorème des pentes (monotonie) reste valable ; le long d'un chemin donné, la variation des concentrations, rapports de partage et valeurs propres est monotone.

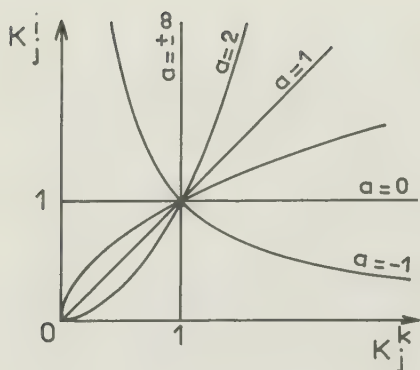


Fig. 5

Forme des courbes K_j^i (K_j^k) suivant les valeurs de a

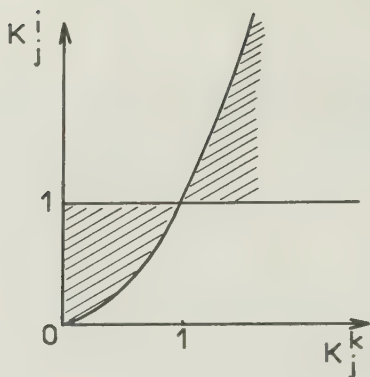
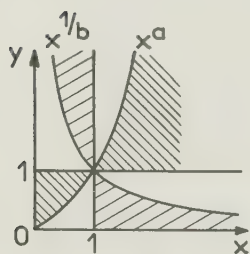
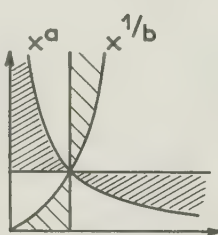


Fig. 6

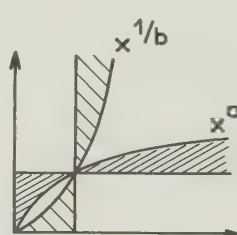
Exemple de zone dont les points satisfont le critère d'inversion ij (hachurée)



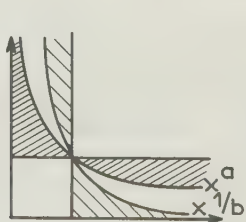
a
 $a > 0 > 1/b$



b
 $1/b > 0 > a$



c
 $1/b > a > 0$



d
 $0 > a > 1/b$



e
 $0 > 1/b > a$

Fig. 7

Zones dont les points satisfont les critères d'inversion ij (hachures serrées) et/ou kj (hachures espacées)

F - Critères d'inversion

On a vu que pour qu'une inversion entre deux constituants i et j puisse se produire, il faut que soit satisfaite la condition

$$K_j^i \in [1, (K_j^k)^a] \quad (21)$$

où

$$a = \frac{v_i - v_j}{v_k} \quad (22)$$

k étant le troisième constituant. Cette condition peut être représentée graphiquement de la façon suivante : on trace la courbe $K_j^i = (K_j^k)^a$ sur un diagramme où K_j^i est porté en ordonnée et K_j^k en abscisse, par exemple. On trace la droite $K_j^i = 1$ sur ce même diagramme. La figure 5 représente les différentes formes de la courbe, suivant la valeur de a. Pour $a > 0$, on a une fonction puissance et la courbe passe par l'origine. Pour $a < 0$, elle est de type hyperbolique. Dans les deux cas, les points compris entre la courbe et la droite $K_j^i = 1$ ont des coordonnées qui satisfont le critère 21 (zone hachurée dans la figure 6).

Considérons le cas de deux inversions ij et kj. Les deux critères à satisfaire sont d'une part le critère 21, d'autre part :

$$K_j^k \in [1, (K_j^i)^b] \quad (23)$$

avec

$$b = \frac{v_k - v_j}{v_i} \quad (24)$$

Cette deuxième condition peut être représentée graphiquement de manière analogue à la première, en traçant la courbe $K_j^k = (K_j^i)^b$, soit encore $K_j^i = (K_j^k)^{1/b}$, et la droite $K_j^k = 1$. Les courbes correspondant aux critères 21 et 23 peuvent être portées sur un même diagramme, de sorte que l'on obtient un critère graphique de l'existence de deux inversions ij et kj. On hachurera les zones comprises entre la courbe $K_j^i = (K_j^k)^a$ et la droite $K_j^i = 1$ d'une part, et d'autre part les zones comprises entre la courbe $K_j^k = (K_j^i)^{1/b}$ et la droite $K_j^k = 1$. Si ces zones ont des parties communes, les coordonnées des points communs satisfont simultanément les deux critères 21 et 23.

Suivant les valeurs de a et $1/b$, on peut avoir diverses dispositions relatives des deux courbes. Les exposants a et $1/b$ ne peuvent pas prendre indépendamment des valeurs quelconques. Les combinaisons possibles donnant lieu à des dispositions différentes sont résumées dans la table 1, accompagnée de la figure 7. Notons que la position de l'un ou l'autre des exposants par rapport à 1 n'influe que sur la concavité de la courbe correspondante, mais non sur la disposition relative des deux courbes. On constate que la seule figure donnant lieu à un chevauchement des zones hachurées est le diagramme 7e. On peut donc dire :

Propriétés 3

Pour qu'il puisse exister deux inversions faisant intervenir chacune le constituant j , la condition suivante est nécessaire mais non-suffisante.

$$\boxed{v_j > v_i + v_k} \quad (25)$$

TABLE 1

CRITERES		EXPOSANTS	FIGURE
$v_i > v_j > v_k$		$a > o > 1/b$	7 a
$v_k > v_j > v_i$		$1/b > o > a$	7 b
$v_j < v_i, v_k$		$1/b > a > o$	7 c
$v_j > v_i, v_k$	$v_j < v_i + v_k$	$o > a > 1/b$	7 d
	$v_j > v_i + v_k$	$o > 1/b > a$	7 e

G - Situation des points caractéristiques

Nous avons vu (cf. première partie) que pour les systèmes ternaires ordonnés, il existait un point caractéristique unique, situé sur le côté du triangle où le constituant d'affinité intermédiaire est absent, et pour lequel l'équation caractéristique a une racine double.

Pour les systèmes non-ordonnés, nous avons vu qu'il pouvait y avoir 1 ou 3 points caractéristiques, mais les autres propriétés mentionnées ci-dessus restent valables. De tels points sont nécessairement sur une frontière. En effet, on a

$$\left. \begin{array}{l} x_k \rightarrow 0 \\ y_k \rightarrow 0 \end{array} \right\} T_k = \frac{dy_k}{dx_k} = \lim \frac{y_k}{x_k} = T_{k-1}$$

et le terme $v_k y_k x_k / (Tx_k - y_k)$ de l'équation caractéristique est infini pour $T = y_k/x_k$, sauf sur la frontière où x_k et y_k sont nuls, et où on peut montrer que ce terme est nul.

Cherchons maintenant sur quelles frontières doivent être situés les points caractéristiques. Pour ce, on écrit que l'équation caractéristique a une racine double, c'est à dire que son discriminant est nul ; ceci peut s'écrire par exemple :

$$\Delta = [v_i z_i (z_j - z_k) - v_j y_j (z_k - z_i) - v_k y_k (z_i - z_j)]^2 + 4 v_j v_k y_j y_k (z_i - z_j) (z_i - z_k) = 0$$

où $z = y/x$

Supposons qu'il existe un point caractéristique sur la frontière où $y_i = x_i = 0$. L'équation ci-dessus peut alors s'écrire :

$$\frac{v_k y_k}{v_j y_j} = - \frac{z_k - z_i}{z_j - z_i}$$

Les deux membres de cette équation sont positifs si l'une ou l'autre des conditions suivantes est satisfaite.

$$z_j > z_i > z_k$$

ou

$$z_k > z_i > z_j$$

autrement dit, le constituant i doit être le constituant d'affinité intermédiaire.

Les résultats ci-dessus sont résumés par les propriétés suivantes :

Propriété 4

L'équation caractéristique a deux racines réelles distinctes pour toute composition intérieure au triangle. Elle peut avoir une racine double aux points caractéristiques, situés sur les côtés du triangle.

Propriété 5

Dans un domaine ordonné quelconque, les points caractéristiques, s'ils existent, sont situés sur le côté où la concentration du constituant d'affinité intermédiaire est nulle.

III - TOPOLOGIE DES SYSTEMES A 2 DIMENSIONS

A - Généralisation du diagramme d'état à 2 dimensions

Considérons un système constitué par deux phases et n espèces chimiques distinctes et transférables d'une phase à l'autre. Supposons que ce système soit régi par un ensemble d'équations algébriques (équilibres de phase, équilibres chimiques, relations stoechiométriques, ...) et d'équations différentielles (bilans de matière). Dans un espace à $2n$ dimensions où les coordonnées sont les concentrations des n espèces dans chacune des phases, les p contraintes algébriques définissent une "hypersurface" de dimension $2n-p$, qu'on appellera *surface d'équilibre*. Si on fait l'hypothèse de l'équilibre établi instantanément, les solutions des bilans différentiels seront nécessairement comprises dans cette surface. Au lieu de représenter le processus dans un espace à $2n$ dimensions, on peut donc le représenter dans un espace à $2n-p$ dimensions, où $2n-p$ variables indépendantes seront choisies (3,4).

C'est ce qui a été fait implicitement dans les diagrammes d'état ternaires présentés ci-dessus. Au lieu de représenter le processus en six dimensions avec comme coordonnées $x_A, y_A, x_B, y_B, x_C, y_C$, on se place dans la surface définie par les relations d'équilibre et de stoechiométrie 1 et 2. Ces relations étant au nombre de quatre, la dimension de cette surface est $2n-p = 6-4 = 2$. Dans la suite de ce chapitre, on se placera toujours dans cette même situation, de façon à pouvoir établir un parallèle étroit avec les exemples étudiés. Cependant, les méthodes utilisées sont aisément généralisables, par exemple à un système de n espèces ioniques entre lesquelles existent $2n-2$ relations algébriques quelconques. La surface d'équilibre dans ce cas est de dimension 2, mais en général, les relations stoechiométriques seront plus compliquées que l'équation 2 ; on ne pourra donc pas faire usage du triangle équilatéral de GIBBS, mais on peut à priori considérer n'importe quel domaine convexe limité par des chemins d'échange.

B - Equation caractéristique des systèmes à 2 dimensions

Dans la première partie, on a présenté un certain nombre de

développements relatifs à l'équation caractéristique, et qui sont indépendants de la forme particulière des contraintes algébriques. En particulier le degré de l'équation caractéristique est égal au nombre d'équations différentielles indépendantes, donc à la dimension de la surface d'équilibre. Dans le cas qui nous intéresse, elle est donc du second degré. Les deux racines sont nécessairement réelles. En effet, elles ne peuvent être toutes deux complexes, car le système doit avoir des solutions réelles, et d'autre part, il ne peut exister une racine complexe seule.

Des travaux analogues concernant implicitement ou explicitement l'équation caractéristique pour des systèmes faisant intervenir des réactions chimiques peuvent être trouvés chez SHILOH (5), KLEIN (6), STALKUP et DEANS(7) et en particulier GOLDEN (8) qui considère des situations encore plus complexes (plusieurs phases en présence).

C - Catégories de chemins

A chacune des racines de l'équation caractéristique, on fait correspondre les chemins que l'on peut construire à partir des valeurs que prend cette racine dans le diagramme. On définit ainsi deux catégories de chemins, et on appelle catégorie 1 celle qui correspond à la plus grande racine, et catégorie 2, l'autre. La plus grande racine est définie sans ambiguïté dans le cas d'une équation du second degré. En effet, les racines peuvent être exprimées sous la forme :

$$T = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

et si a est positif, la plus grande racine est obtenue en prenant le signe + devant le radical.

On a vu par ailleurs, que les systèmes régis par la loi d'action de masse ne présentaient pas de racines doubles à l'intérieur du diagramme. Puisque à toute composition correspondent deux racines de l'équation caractéristique, on peut conclure :

Propriété 6

Par tout point du diagramme passe un chemin et un seul de chaque catégorie.

D - Frontières du diagramme

On a admis jusqu'ici, et on continuera à le faire, que les frontières du diagramme d'état étaient constituées par les côtés sur lesquels la concentration d'un constituant s'annule. Les méthodes développées plus loin restent cependant valables pour des frontières constituées par des chemins quelconques, et permettront en particulier d'étudier des portions du diagramme d'état.

Les frontières où un constituant est absent doivent être considérées comme des chemins ; en effet, les bilans 3 pour le système à deux constituants y sont satisfaits.

Donc, les frontières appartiennent à l'une ou l'autre catégorie de chemins, et sont coupées par des chemins de la catégorie opposée. Or l'équation caractéristique sur une telle frontière est du premier degré et ne donne qu'une racine T , qui correspond au chemin constitué par la frontière. Mais, en tout point de la frontière, on peut définir une autre valeur T' , donnée par :

$$\left. \begin{array}{l} x_k \rightarrow 0 \\ y_k \rightarrow 0 \end{array} \right\} \quad T' = \lim \frac{y_k}{x_k}$$

k étant le constituant absent. Cette valeur limite y_k/x_k est obtenue à partir des concentrations des espèces présentes, à l'aide des relations d'équilibre.

Cette deuxième valeur T' définit un chemin qui coupe la frontière au point considéré. Ce chemin appartient à la catégorie 1 et la frontière considérée à la catégorie 2, si $T' > T$, et réciproquement si $T' < T$. Le cas où $T' = T$ est considéré plus loin (points caractéristiques). Or, comme des chemins de même catégorie ne peuvent se couper dans le diagramme, on peut dire :

Propriété 7

Le pourtour du diagramme est nécessairement constitué par des segments de chemins des deux catégories alternées. Puisqu'il y a deux catégories, il y aura nécessairement un nombre pair de segments.

Les sommets du triangle jouent un rôle particulier : les deux chemins passent par ces points coïncident avec les côtés du triangle. En effet, à un sommet $y_k = 1$ par exemple, on peut définir deux valeurs de T , comme on l'a fait ci-dessus, par les relations :

$$\left. \begin{array}{l} x_i \rightarrow 0 \\ y_i \rightarrow 0 \end{array} \right\} \quad T_i = \lim \frac{y_i}{x_i} \quad : \quad \left. \begin{array}{l} x_j \rightarrow 0 \\ y_j \rightarrow 0 \end{array} \right\} \quad T_j = \lim \frac{y_j}{x_j}$$

Si ces valeurs limites au sommet sont distinctes, il ne peut y avoir de chemin qui atteigne le sommet en venant de l'intérieur du diagramme. En effet, le long d'un tel chemin, les concentrations des deux constituants i et j s'annuleraient simultanément, c'est à dire pour la même valeur de T , ce qui est impossible si $T_i \neq T_j$. On peut d'ailleurs vérifier aisément, à l'aide des équations 1, que si $K_j^1 \neq 1$, on a nécessairement $T_i \neq T_j$. Par conséquent :

Propriété 8

Les chemins de catégorie différente aboutissant aux sommets

doivent coïncider avec les arêtes du triangle.

E - Points caractéristiques

La notion d'élément caractéristique introduite par HELFFERICH pour les systèmes à facteur de séparation constants (9) a été étendue dans la première partie de ce travail, à des systèmes régis par des lois d'équilibre plus générales. Nous allons donner ici à cette notion, pour les systèmes à 2 dimensions, une signification encore plus large, par la définition suivante :

Définition

On appellera point caractéristique un point de la frontière du diagramme tel que les segments de frontière situés de part et d'autre de ce point soient coupés par des catégories différentes de chemins.

Notons que les sommets du diagramme triangulaire satisfont cette condition. En effet, les segments de frontière situés de part et d'autre d'un sommet coïncident avec les deux côtés du triangle qui en sont issus. Ils appartiennent à des catégories différentes, comme on l'a vu en titre précédent, et sont donc coupés par des chemins de catégories différentes.

Nous sommes donc amenés à distinguer les points caractéristiques situés sur un côté du triangle, et qu'on appellera *points caractéristiques propres*, et les sommets ou points caractéristiques impropres. Parmi les points caractéristiques propres, on distinguera encore les points du *premier type* (point W, figure 1 ; points W_A et W_C , figure 3) : les deux chemins passant par un tel point coïncident avec les deux segments de frontière de part et d'autre de ce point ; les points du *deuxième type* (point W_B , figure 3) : les deux chemins passant par un tel point comprennent une portion intérieure au diagramme. On verra en outre qu'on peut définir un *troisième type* de points caractéristiques, où l'un des chemins coïncide avec la frontière, et l'autre comprend une portion intérieure au diagramme. Notons que les points caractéristiques propres possèdent la propriété mentionnée dans la première partie : l'équation caractéristique a une racine double en un tel point. Il en résulte que les chemins passant par ce point y sont tangents.

Une propriété fondamentale des points caractéristiques résulte de la remarque faite à propos des frontières du diagramme : le pourtour du diagramme comprend un nombre pair de segments de chemins de catégories alternées. Cela entraîne que :

Propriété 9

Tout diagramme a un nombre pair de points caractéristiques (sommets inclus).

Comme dans un diagramme triangulaire il y a trois sommets, il en résulte qu'il y a nécessairement un nombre impair de points caractéristiques propres. Nous avons vu des exemples de triangle à 1 point caractéristique propre (figure 1), et à 3 points caractéristiques (figure 3). Cette propriété nous permet d'affirmer qu'il est impossible de construire des diagrammes triangulaires sans point caractéristique propre ou avec 2 points caractéristiques propres (sauf pour des valeurs singulières des coefficients de partage, pour lesquelles un point caractéristique propre et un sommet peuvent être confondus).

Ce même raisonnement peut être appliqué à des domaines non triangulaires. Considérons le domaine pentagonal $abcdB$ de la figure 3 (ou 15 a) dont le pourtour est constitué par des segments de chemin. Il y a cinq sommets, et par conséquent, un nombre impair de points caractéristiques propres (ici, un seul). De même, dans la figure 1, le domaine trapézoïdal $ABab$ doit avoir un nombre pair de points caractéristiques propres (en l'occurrence zéro) et le domaine triangulaire Cab , un nombre impair (en l'occurrence un).

F - Configurations isomorphes

On cherchera à établir les propriétés des diagrammes d'état par l'étude des *configurations isomorphes*.

Définition

On dira que deux diagrammes sont isomorphes si il existe entre leurs éléments une correspondance biunivoque qui conserve la dimension des éléments et les incidences (10).

Par "qui conserve la dimension des éléments" on entend que dans cette correspondance, un point a pour image un point, une courbe unidimensionnelle a pour image une courbe unidimensionnelle, etc... Par conservation des "incidences", on entend que deux éléments distincts auront pour images deux éléments distincts ; deux courbes p fois sécantes auront pour image deux courbes p fois sécantes, etc... Autrement dit, il y a conservation du nombre et de la dimension des parties communes de deux ou plusieurs éléments.

Cette définition sera précisée plus loin par des exemples. On étudiera ici uniquement les diagrammes à 4 et 6 points caractéristiques (correspondant à des triangles à 1 et 3 points caractéristiques propres) mais des développements analogues peuvent être faits pour des systèmes plus compliqués.

On représente le pourtour du diagramme par une courbe fermée de forme quelconque, et on marque sur cette courbe un nombre pair de points (4 ou 6 en l'occurrence) qui sont les points caractéristiques. Les

segments de frontière entre les points caractéristiques sont tracés alternativement en traits pleins et en traits discontinus, symbolisant respectivement les catégories 1 et 2 de chemins. On trace alors schématiquement un réseau de chemins de l'une et l'autre catégorie, et qui coupent des segments de frontière de catégorie opposée. Dans ces représentations schématiques, on ne tiendra pas compte de l'obligation de faire passer un chemin de chaque catégorie par tout point du diagramme, ni de la propriété des chemins passant par un point caractéristique propre d'être tangent.

Pour le diagramme à 4 points, cette représentation conduit à la configuration de la figure 8. On note alors que les configurations des figures 1 et 8 sont isomorphes suivant la définition donnée plus haut. Leur propriété topologique essentielle est la suivante :

Propriété 10

Dans tout diagramme à 4 points, tous les chemins d'une catégorie coupent tous les chemins de l'autre.

Les diagrammes à 4 points, sont les seuls à posséder cette propriété qui est liée au fait que tout profil de concentration dans un tel système comprend au plus deux transitions. Tous les diagrammes triangulaires que l'on peut construire à partir de la figure 8, en faisant correspondre chacun des 3 sommets et le point caractéristique propre à l'un des points du pourtour, sont isomorphes et possèdent donc la propriété mentionnée ci-dessus. Cela est vrai également des domaines quadrangulaires tels que ABab dans la figure 1.

G - Diagrammes à 6 points caractéristiques

La circonférence représentant le pourtour du diagramme est divisée en 6 intervalles. Chaque catégorie de chemins devra couper trois intervalles. Examinons d'abord quelles sont les configurations possibles pour l'une quelconque des catégories : ce sont celles représentées par la figure 9. Les configurations globales des diagrammes à 6 points, obtenues en combinant les figures 9a et 9b de toutes les manières distinctes possibles, sont celles de la figure 10. Ces quatre figures seront appelées *configurations de base à 6 points*. On peut les distinguer par exemple par le type des points caractéristiques indiqué par les chiffres placés près de ces points sur les figures 10, conformément aux définitions données sous le titre "points caractéristiques". On note que les chemins passant par les points marqués 1 sont les frontières du diagramme. Pour les points marqués 3, l'un des chemins pénètre à l'intérieur du diagramme, et pour le point marqué 2, 2 chemins pénètrent à l'intérieur du diagramme. Il semblerait, d'après ces figures, que par les points de type 2 et 3, passent plus de deux chemins. On verra sur les diagrammes triangulaires qu'en fait, les portions de chemins qui pénètrent à l'intérieur du diagramme ne sont que le prolongement d'une frontière, et il n'y a donc pas de contradiction.

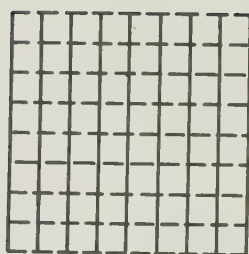
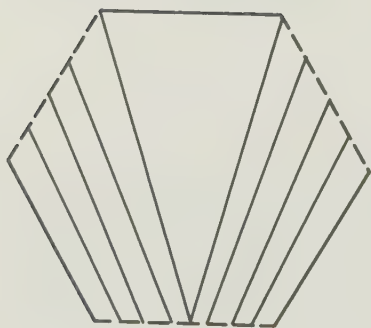
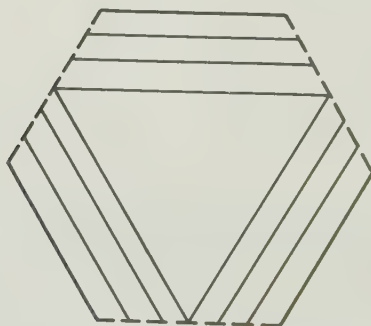


Fig. 8

Configuration d'un diagramme à 4 points



a



b

Fig. 9

Configurations possibles d'une catégorie de chemins dans un diagramme à 6 points

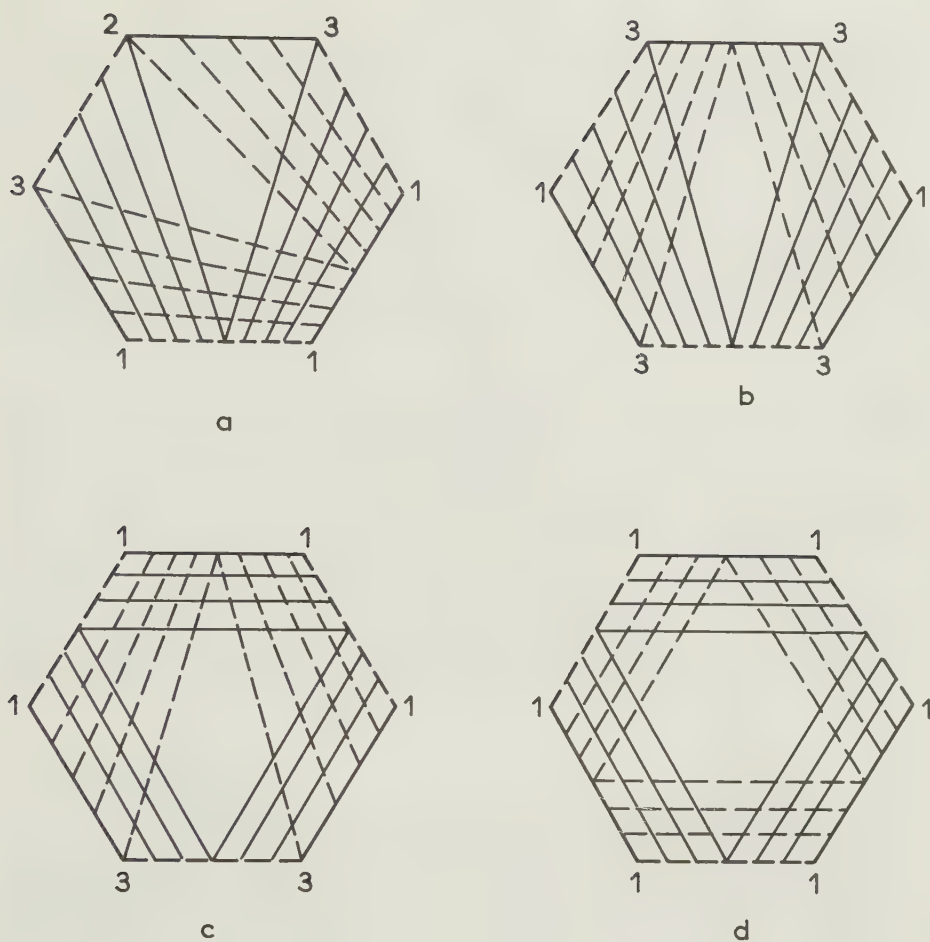


Fig. 10

Configurations de base des diagrammes à 6 points
(les chiffres indiquent le type des points caractéristiques)

Remarquer que la figure 10-a est la seule à comporter un point caractéristique du 2ème type

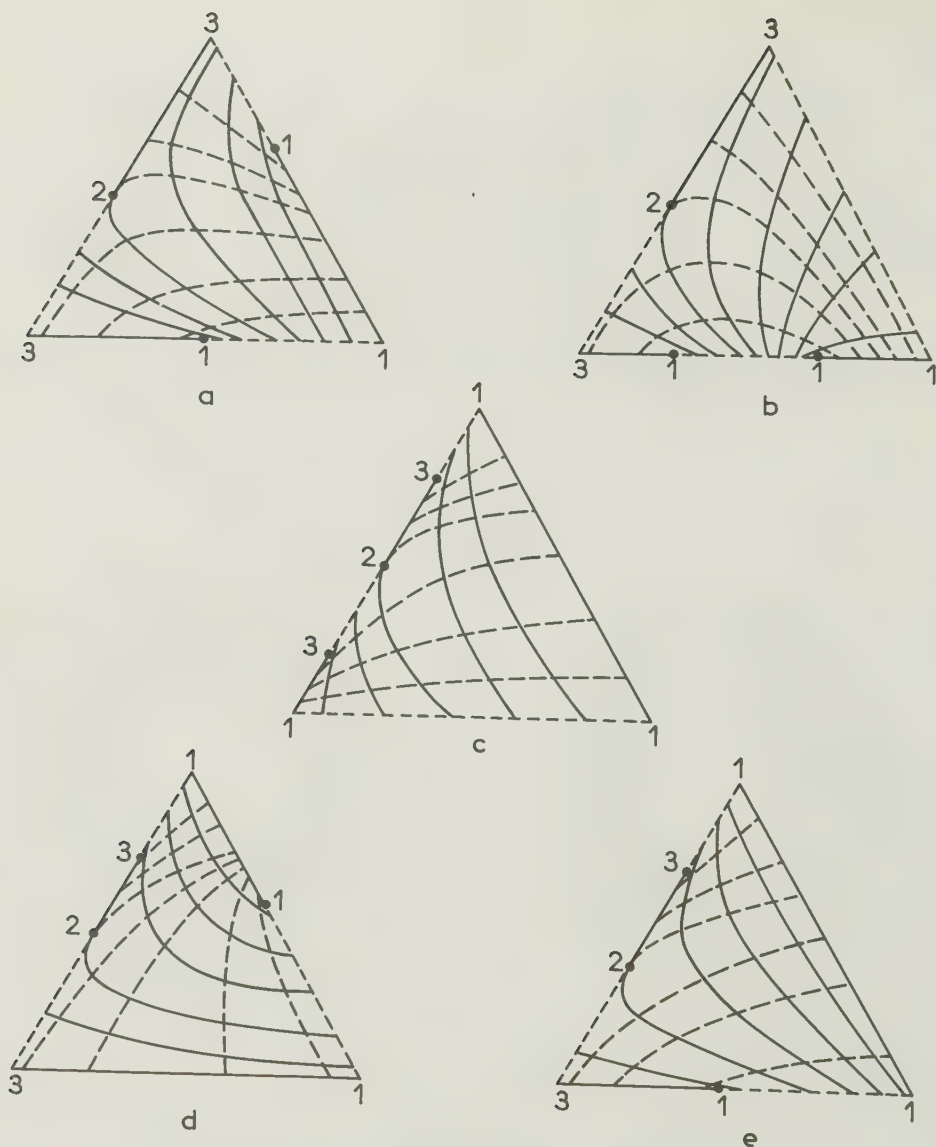


Fig. 11

Diagrammes triangulaires à 6 points avec point caractéristique propre du 2ème type (ces figures sont isomorphes à la configuration de base 10-a)

Tous les diagrammes à 6 points (triangulaires ou non) correspondent nécessairement à l'une des 4 configurations de base, et peuvent être construits à partir d'elle. A partir d'une configuration de base, on peut reconstituer des diagrammes triangulaires isomorphes en faisant correspondre à chacun des points de la circonférence, soit un sommet, soit un point caractéristique propre. Par exemple, la figure 11 représente les 5 diagrammes triangulaires isomorphes obtenus à partir de la figure 10-a lorsque le point du deuxième type marqué 2 sur la figure 10-a est point caractéristique propre. La figure 11-a correspond à la figure 3 de ce travail, avec un point caractéristique sur chaque côté. Un exemple illustrant la configuration 11-b peut être trouvé dans la référence 5 (exemple 1, figure 11). Il s'agit cependant d'un cas limite, l'un des points caractéristiques étant pratiquement confondu avec un sommet.

Les figures 12 sont obtenues à partir de la même configuration de base, mais en faisant correspondre un sommet au point caractéristique du deuxième type. On note qu'il existe dans ces figures des couples de chemins de catégories différentes et qui se coupent deux fois, ce qui n'est pas le cas dans la figure 10-a. Les quatre autres diagrammes que l'on pourrait construire sur ce modèle présentent la même particularité. Cela nous amène à préciser la notion d'isomorphisme : la correspondance entre ces deux figures conserve bien les incidences des catégories de chemins entre elles et avec le pourtour du diagramme, mais non les incidences entre des couples particuliers de chemins : on parlera d'*isomorphisme partiel*. Par contre la correspondance entre les figures 10-a et 11 sera appelée *isomorphisme complet*, car les incidences entre deux chemins quelconques y sont conservées.

H - Orthogonalisation

DAVISON (12) et HELFFERICH (9) ont montré que pour les systèmes à facteurs de séparation constants, il existe une transformation algébrique qui permet de représenter le diagramme d'état par un réseau orthogonal de chemins, inscrit dans un carré (ou un hypercube, pour des dimensions supérieures). KLEIN (11) a suggéré l'application de ce concept sur le plan topologique aux systèmes étudiés ici.

Donnons d'abord deux définitions :

On appellera réseau orthogonal (bidimensionnel) un réseau formé de deux catégories de droites, toutes les droites d'une même catégorie étant parallèles entre elles et perpendiculaires aux droites de l'autre catégorie.

On dira qu'un diagramme est orthogonalisable si l'ensemble du réseau de chemins (y compris les frontières du diagramme) peut être transformé en un réseau orthogonal par isomorphisme complet.

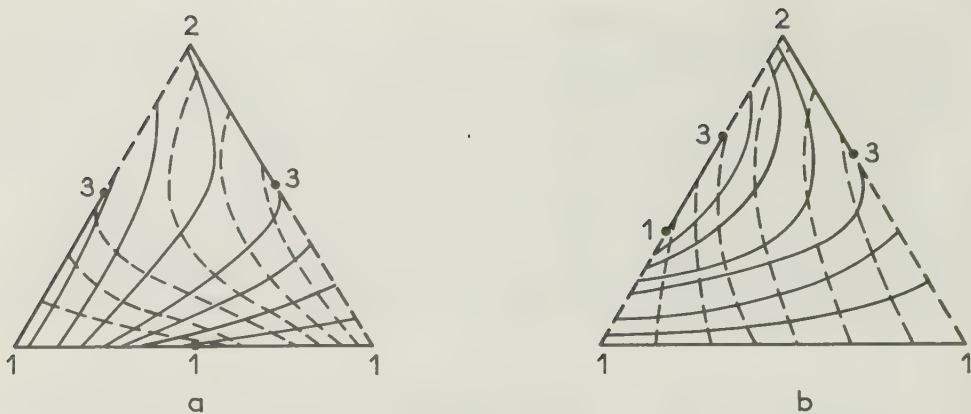


Fig. 12

Exemples de diagrammes sans point caractéristique propre du 2ème type (isomorphes à la configuration de base 10-a)

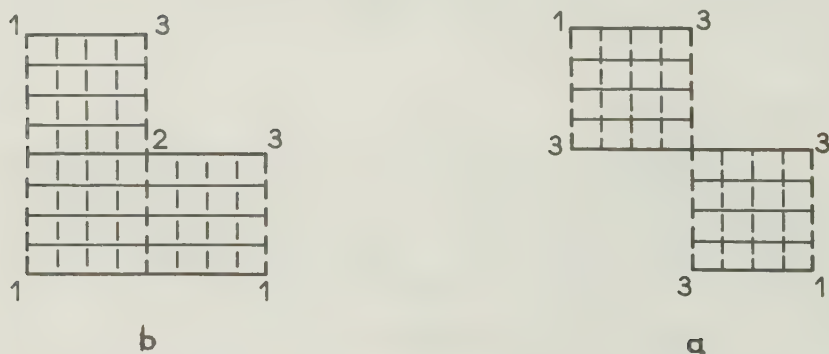


Fig. 13

Formes orthogonales des diagrammes à 6 points

Il est clair que les configurations à 4 points, vues précédemment (fig. 1 de ce texte, et diagramme de système ordonné, présenté dans la première partie) sont orthogonalisables d'après cette définition et ont pour forme orthogonale complètement isomorphe le diagramme de la figure 8 (qui joue le même rôle pour les systèmes ternaires à facteurs de séparation constants).

Pour orthogonaliser les configurations à 6 points, il faut construire un domaine hexagonal rectangle (c'est à dire, dont deux côtés consécutifs sont perpendiculaires). Les deux formes possibles sont celles des figures 13 dans lesquelles on a représenté les deux catégories de chemins. L'hexagone croisé de la figure 13-a est *partiellement* isomorphe à la configuration de base de la figure 10-b, qui n'est donc pas orthogonalisable (en effet, deux côtés du pourtour du diagramme sont sécants ici, ce qui n'est pas le cas sur la figure 10-b). L'hexagone droit de la figure 13-b est *complètement isomorphe* à la figure 10-a, donc aux figures 3 et 11, et partiellement isomorphe à la figure 12. Les autres configurations de base (figures 10-c et d) ne sont pas orthogonalisables.

Propriété 11

La seule configuration de base orthogonalisable est donc celle de la figure 10-a.

Les propriétés et applications de telles représentations n'ont pas encore été développées. On se contentera ici de formuler sans démonstration rigoureuse quelques propositions qui résultent de l'observation d'un grand nombre de diagrammes triangulaires.

Proposition 1

Pour qu'un diagramme soit orthogonalisable, il est nécessaire que l'équation caractéristique n'ait pas de racine double à l'intérieur du diagramme.

En effet, l'existence de racines doubles à l'intérieur du diagramme implique celle de chemins tangents et par suite, pour des raisons de continuité, l'existence de chemins qui se coupent deux fois. Or de tels chemins ne sont pas orthogonalisables suivant notre définition (puisque les transformés orthogonaux ne peuvent avoir qu'un point d'intersection). Cette condition sera appelée dans la suite : *condition de simple intersection*.

Proposition 2

Pour qu'un diagramme soit orthogonalisable, il est nécessaire, mais non suffisant, que la configuration de base correspondante le soit.

En effet, on vérifie qu'il n'est pas possible de construire un diagramme dont tous les chemins satisfont la condition de simple inter-

section à partir des configurations de base des figures 10-b, 10-c, 10-d. On montre que la condition n'est pas suffisante en étudiant les diagrammes triangulaires que l'on peut construire à partir de la figure 10-a. Celui de la figure 12 par exemple, ne satisfait pas la condition de simple intersection, de même tous les diagrammes construits en faisant correspondre un sommet au point caractéristique du deuxième type.

Proposition 3

La condition de simple intersection est suffisante.

En effet, tous les diagrammes à 6 points relèvent de l'une des configurations de la figure 10. Or les seuls diagrammes triangulaires satisfaisant la condition de simple intersection sont ceux de la figure 11, qui sont orthogonalisables et isomorphes de la figure 13-a. Toute configuration à 6 points qui satisfait la condition de simple intersection est donc orthogonalisable. D'autre part, il est clair qu'une configuration à 4 points qui satisfait la condition de simple intersection est isomorphe de la figure 8, donc orthogonalisable.

Proposition 4

Pour qu'un diagramme à 6 points soit orthogonalisable, il faut et il suffit qu'il possède un point caractéristique propre du deuxième type.

En effet, les diagrammes de la figure 11 sont les seuls à posséder cette propriété.

I - Etude topologique des inversions

Nous avons mis en évidence précédemment l'existence de systèmes ternaires sans inversion, à une et à deux inversions. On peut se demander s'il est possible de trouver des systèmes présentant plus de deux inversions. Avant de répondre à cette question, nous allons démontrer une première propriété concernant les courbes d'inversion.

Considérons le diagramme de la figure 14-a, présentant deux inversions, AB et BC. Les droites d'inversion sont sécantes et divisent donc le diagramme en quatre régions, dans lesquelles l'ordre des affinités est nécessairement différent. Il devrait être possible de passer de l'une quelconque de ces régions à chacune des régions adjacentes en effectuant l'inversion correspondant à la droite d'inversion commune. En particulier, il devrait être possible d'effectuer un circuit autour du point d'intersection P, comme celui symbolisé par la flèche, et de revenir dans la région de départ, après avoir effectué successivement les inversions BC, AB, BC, AB. Or, il est facile de se convaincre que cela est impossible, quel que soit l'ordre des affinités. On peut également utiliser l'argument suivant : supposons que l'ordre des affinités dans

l'une quelconque des régions peut être symbolisé par la séquence ABC. Dans ce cas, dans une des régions adjacentes, la séquence sera nécessairement ACB, et dans l'autre BAC. Il est impossible de trouver une quatrième séquence, différente de ABC et qui puisse être obtenue à partir des deux séquences ACB et BAC par une seule inversion.

Cet argument est indépendant de la forme rectiligne des courbes d'inversion, et d'autre part de l'existence d'autres courbes d'inversions qui coupent les deux premières car il peut toujours s'appliquer aux quatre quadrants déterminés par deux courbes sécantes. On peut donc énoncer :

Propriété 12

Dans un diagramme ternaire, deux courbes d'inversion ne peuvent pas se couper.

Considérons maintenant un système tel que pour une inversion donnée ij , il existe une seule courbe d'inversion qui coupe le triangle, et supposons de plus que cette courbe coupe les côtés ik et jk du triangle. Les systèmes régis par la loi d'action de masse satisfont évidemment ces conditions, puisque la courbe d'inversion ij est une droite unique parallèle au côté ij du triangle. Dans ce cas, il ne peut y avoir à priori, plus d'inversions que de couples d'espèces en présence. Un système à trois inversions aurait nécessairement une configuration analogue à celle de la figure 14-b, puisque les courbes d'inversion ne se coupent pas. Nous allons montrer qu'une telle configuration est impossible. Pour ce, considérons la région centrale hexagonale du diagramme, et supposons que l'ordre des affinités dans cette région s'exprime par la séquence ABC. Il devrait être possible de passer de cette région à chacune des trois régions adjacentes en effectuant l'inversion correspondante. Or le nombre d'inversions distinctes que l'on peut faire sur la séquence ABC est égal au nombre de couples d'espèces adjacentes dans cette séquence, en l'occurrence 2 (les couples d'espèces adjacentes étant AB et BC ; A et C n'étant pas adjacents, il ne peut y avoir d'inversion AC). Il ne peut donc y avoir plus de deux inversions.

Ce raisonnement ne dépend évidemment pas de la séquence particulière ABC considérée, ni de la forme rectiligne des courbes d'inversion. Il reste valable tant que la courbe d'inversion ij coupe les côtés ik et jk du diagramme. Si cette dernière condition n'était pas satisfaite, une configuration du type de la figure 14-c par exemple serait possible. On peut donc énoncer :

Propriété 13

Dans tout système ternaire dans lequel toute courbe d'inversion ij coupe les côtés ik et jk du diagramme, il ne peut y avoir plus de deux inversions des affinités.

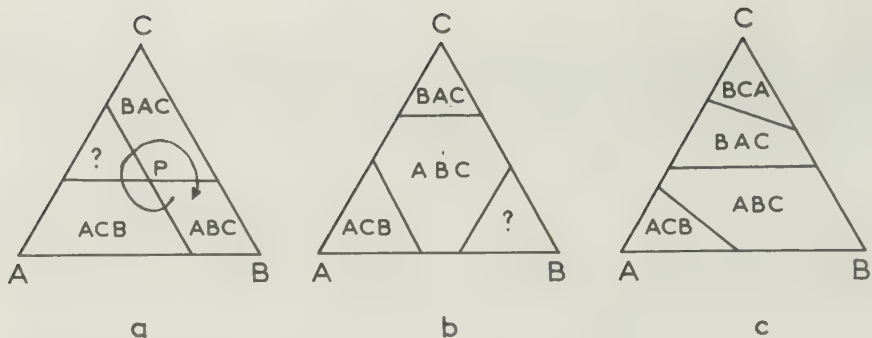


Fig. 14

Dispositions impossibles des droites d'inversion

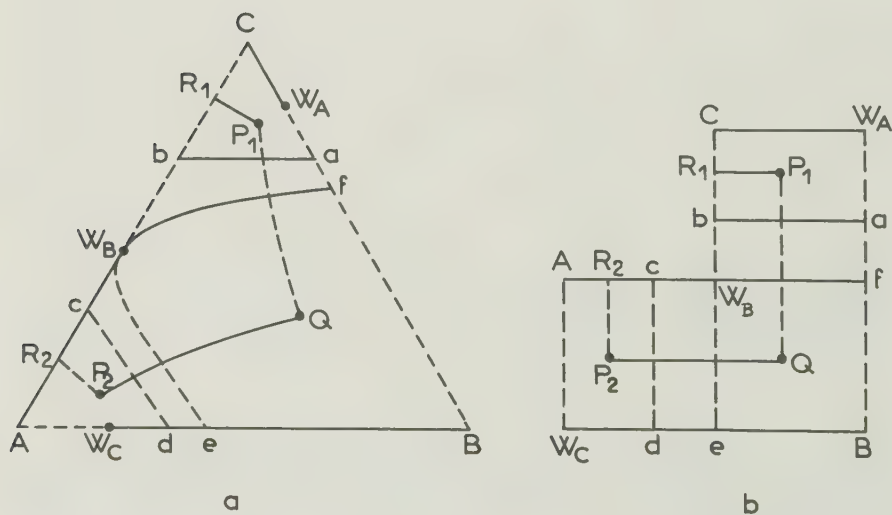


Fig. 15

Diagramme à 2 inversions et sa forme orthogonale
(schématiques)

J - Configurations possibles des systèmes régis par la loi d'action de masse

Les arguments topologiques employés ci-dessus peuvent être utilisés conjointement avec certains résultats du chapitre 1, pour établir de nouvelles propriétés des systèmes ternaires régis par la loi d'action de masse. En particulier, ces arguments peuvent être appliqués à des portions (triangulaires ou non) de diagrammes triangulaires.

Nous avons montré qu'un système ternaire pouvait avoir 1 ou 3 points caractéristiques propres. Ces systèmes ont donc nécessairement une configuration à 4 ou 6 points. Comme par ailleurs, nous avons montré (propriété 4) que les chemins satisfaisaient la condition de simple intersection, il en résulte, d'après la proposition 3 du titre "orthogonalisation", que ces systèmes sont orthogonalisables. On pourra alors énoncer :

Propriété 14

Les systèmes ternaires régis par la loi d'action de masse sont orthogonalisables ; ils sont isomorphes de la figure 8 s'ils ont un point caractéristique propre, isomorphes de la figure 13 a s'ils ont 3 points caractéristiques propres.

Nous avons montré qu'un système ternaire pouvait avoir au plus un point caractéristique sur chaque côté du triangle, et que les points caractéristiques étaient situés sur le côté où la concentration du constituant d'affinité intermédiaire est nulle (propriété 5). Dans un domaine ordonné, un seul côté peut répondre à cette définition. Si par ailleurs ce domaine est limité par des chemins, il doit satisfaire la règle de la parité du nombre de points caractéristique (propriété 9). On pourra alors énoncer :

Propriété 15

Soit un domaine ordonné limité par des chemins et/ou des frontières. Si le nombre de sommets de ce domaine est pair, il n'y a pas de point caractéristique propre. Si le nombre de sommets est impair, il y a un point caractéristique propre unique.

Appliquons cette propriété aux diagrammes triangulaires à une inversion. La droite d'inversion divise un tel diagramme en un domaine triangulaire et un domaine quadrangulaire. La propriété 15 indique qu'il y a un seul point caractéristique dans le diagramme, situé dans le domaine triangulaire. On énonce :

Propriété 16

Un diagramme triangulaire à une inversion possède un point caractéristique propre unique, situé dans le domaine ordonné triangulaire.

Appliquons le même raisonnement aux diagrammes à deux inversions. Un tel diagramme comprend deux domaines ordonnés triangulaires, et un domaine ordonné pentagonal, puisque les droites d'inversions ne peuvent se couper (propriété 12). La propriété 15 ci-dessus, nous permet d'affirmer :

Propriété 17

Un diagramme triangulaire à deux inversions possède 3 points caractéristiques propres, un dans chacun des trois domaines ordonnés.

Cette propriété est consistante avec le fait que les trois points caractéristiques sont situés sur des côtés différents du triangle. En effet, dans chacun des domaines ordonnés, le constituant d'affinité intermédiaire, qui détermine le côté sur lequel se trouve le point caractéristique, est différent. On notera aussi le corollaire suivant :

Propriété 18

Toute région contenant deux points caractéristiques propres, situés sur des côtés différents, comporte une inversion. Toute région contenant 3 points caractéristiques propres, situés sur des côtés différents, comporte deux inversions.

Les propriétés 16 et 17 ci-dessus nous permettent de résumer ainsi les propriétés des systèmes ternaires non ordonnés :

Propriété 19

Les configurations des figures 1 et 3 sont les seules possibles pour les systèmes ternaires non-ordonnés.

On peut chercher à déterminer, dans un diagramme à deux inversions, quelles sont les régions qui ont une configuration à 4 points. Considérons le diagramme à deux inversions schématique de la figure 15-a, ou sa forme orthogonale isomorphe 15-b. Les régions les plus grandes ayant une configuration à 4 points sont CW_BeBW_A d'une part, et AW_CBfW_B d'autre part. Le point W_B ne joue pas le rôle de point caractéristique pour ces régions (dont les points caractéristiques propres sont W_A et W_C respectivement). Ayant identifié ces régions, on peut énoncer la propriété suivante :

Propriété 20

Deux points-compositions (composition initiale et alimentation) quelconques situés tous deux dans l'une des régions à 4 points, donnent lieu à des profils à deux transitions. Deux points-composition non situés dans une même région à 4 points peuvent donner lieu à des profils à trois transitions.

En effet, considérons un point-initial P_2 situé dans le do-

maine AW_Cw_B , et un point-alimentation P_1 situé dans le domaine CW_BfW_A . Le profil correspondant comprendra une transition additionnelle, car le chemin de catégorie 1 (trait plein) issu de P_1 ne coupe pas le chemin de catégorie 2 (discontinu) issu de P_2 . La transition additionnelle est telle que la concentration du constituant B, qui intervient dans les deux inversions, y est nulle (trajet $P_1 R_1 R_2 P_2$ sur la figure 15). Par contre, si on intervertit le rôle de P_1 et P_2 , le profil n'aura pas de transition intermédiaire (trajet $P_2 Q P_1$).

Remarquons que la notion d'ordre semble jouer un rôle secondaire ici. En effet, les points P_1 et P_2 peuvent donner lieu à un profil à 3 transitions tout en étant situés dans le même domaine ordonné a b c d B, mais aussi donner un profil à deux transitions en étant situés dans les domaines d'ordre différent. On peut préciser la propriété 20 en disant :

Propriété 21

Deux points-composition, non situés dans une même région à 4 points, donneront lieu à un profil à trois transitions lorsque le point-alimentation se trouve du côté où le constituant qui intervient dans les deux inversions a la plus grande affinité.

IV - QUELQUES GENERALISATIONS

Ce chapitre vise à étendre aux systèmes à n constituants régis par la loi d'action de masse, quelques unes des notions, méthodes et propriétés exposées ci-dessus pour les systèmes à 2 dimensions. On s'attachera à présenter des idées générales et des propositions susceptibles de développements ultérieurs, plutôt que des démonstrations rigoureuses.

A - Définition des éléments d'inversion

Soit un système de n espèces ioniques, régi par un ensemble de $n-2$ relations d'équilibre du type de l'équation 1 et deux relations stoechiométriques (équation 2) :

$$\left(\frac{y_i}{x_i}\right)^{v_j} / \left(\frac{y_j}{x_j}\right)^{v_i} = K_j^i \quad (1)$$

$$\sum_k y_k = \sum_k x_k = 1 \quad (2)$$

Comme dans le cas de trois constituants, on dira qu'il y a une *inversion* AB si le diagramme d'état à $n-1$ dimensions peut être divisé en deux domaines tels que dans l'un, on ait $y_A/x_A > y_B/x_B$ et dans l'autre $y_A/x_A < y_B/x_B$, pour toute composition. Ces deux domaines sont alors séparés par un *élément d'inversion* AB (de dimension $n-2$) sur lequel l'égalité suivante est satisfaite :

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{y_B}{x_B} \quad (10)$$

En combinant les équations 1, 2 et 10, on obtient l'équation de cet élément d'inversion, qui peut s'écrire :

$$\sum_k a_k y_k = b \quad (k \neq A, B) \quad (26)$$

avec :

$$b = K_B^A \frac{1}{v_B - v_A} - 1$$

$$a_k = \left[K_k^A K_B^A \frac{v_A - v_k}{v_B - v_A} \right] 1/v_A - 1$$

Le détail de ce développement est donné en appendice.

Dans le cas où les coefficients d'équilibre sont tous constants, l'équation 26 définit un *hyperplan* de dimension $n-2$ et qui est *parallèle* à l'*arête* AB du polytope. Sur l'élément d'inversion AB, les équations 11 et 12 restent valables et les équations 13 et 20 peuvent être combinées et généralisées :

$$\frac{y_k}{x_k} = \frac{T_i}{K_k^A} v_k \quad (27)$$

où T_i est donné par l'équation 12. Par conséquent, dans le cas d'un hyperplan, tous les rapports de partage sont constants.

B - Propriétés énumératives des éléments d'inversion

On peut à priori définir autant d'éléments d'inversion qu'il y a de couples d'espèces en présence, soit :

$$C_n^2 = \frac{n(n-1)}{2}$$

Les combinaisons possibles de ces plans sont au nombre de $2^{\frac{n(n-1)}{2}}$; en effet, chacun des éléments peut être soit présent, soit absent, et il y a donc un facteur 2 pour chaque élément dans le nombre de cas. Chacun des cas ainsi définis peut être subdivisé suivant la position relative des éléments, suivant qu'ils se coupent ou non. Il est clair que l'on aboutit très vite à un très grand nombre de cas de figures. Cependant il existe un certain nombre d'incompatibilités que nous allons essayer de trouver.

C - Incidences

Un élément d'inversion AB est le lien des points pour lesquels $y_A/x_A = y_B/x_B$, cette définition restant valable lorsque la concentration d'un constituant quelconque autre que A et B, s'annule. Par conséquent, les intersections de l'élément d'inversion AB de dimension $n-2$ avec les faces du polytope sont les éléments d'inversion AB de ces faces. Une telle inversion n'a évidemment de signification que si la face en question met effectivement en jeu les espèces A et B. On peut donc énoncer :

Les intersections de l'élément d'inversion AB avec les faces du polytope qui contiennent l'arête AB sont les éléments d'inversion de ces faces.

D - Critères d'inversion

Nous cherchons maintenant à établir un ou plusieurs critères d'inversion analogues à ceux établis pour les systèmes ternaires. A priori, il suffit d'écrire que l'élément d'inversion AB coupe une arête binaire quelconque. Il coupera alors nécessairement le polytope.

Ecrivons l'équation aux intersections de l'élément d'inversion défini par l'équation 26 et l'arête ij :

$$\sum a_k y_k = b \quad (\text{élément d'inversion})$$

$$y_k = 0, \quad k \neq i, j ; \quad y_i + y_j = 1 \quad (\text{arête } ij)$$

d'où

$$a_i y_i + a_j y_j = y_i (a_i - a_j) + a_j = b$$

soit :

$$y_i = \frac{b - a_j}{a_i - a_j} \quad (28)$$

avec

$$y_i \in (0, 1) \quad (29)$$

Il est clair que les conditions 28 et 29 ne sont compatibles que si :

$$b \in (a_i, a_j) \quad (30)$$

Pour étudier l'intersection de l'élément d'inversion AB avec toutes les arêtes du polytope, il suffit donc de calculer la suite a_k ($k \neq A, B$) et de localiser b dans cette suite. Il y a intersection pour tout couple d'espèces i et j qui satisfait la condition 30.

En particulier, on s'intéresse aux intersections avec des arêtes du type A_k ou B_k . Il suffit alors de noter que $a_A = a_B = 0$, et l'élément d'inversion coupera A_k et B_k si :

$$b \in (0, a_k)$$

On peut montrer que le dernier critère est équivalent au critère d'inversion AB pour le système ternaire ABk (cf. équation 21). Le critère 30 peut être considéré comme une forme généralisée du critère 21.

E - Intersections d'éléments d'inversion

Pour les systèmes ternaires, nous avons montré que deux droites d'inversion ne pouvaient se couper à l'intérieur du diagramme. Nous généralisons ici cette propriété en lui donnant l'énoncé suivant :

Propriété 22

Deux éléments d'inversion, correspondant à deux couples d'espèces, ne peuvent se couper à l'intérieur du polytope que si les couples sont disjoints, c'est à dire n'ont pas d'espèce commune.

Une partie de la démonstration est identique à celle effectuée pour les systèmes ternaires. En effet, deux éléments d'inversion (soit deux hypersurfaces, ou deux plans, ou deux droites, etc...) qui se coupent divisent l'espace en quatre quadrants, et le raisonnement est le même en deux dimensions ou en n dimensions : on ne peut trouver une séquence d'inversions alternées AB, BC, AB, BC par exemple qui transforme une permutation quelconque de 3 nombres ABC en elle-même. Par contre, si on considère des couples disjoints, par exemple AB et CD, on peut effectuer une telle opération.

Donc, dans un système à n constituants, un élément d'inversion donné (soit AB) ne peut couper que les éléments d'inversion correspondent à des couples non adjacents. Le nombre de ces éléments est obtenu en considérant le nombre de combinaisons 2 à 2 des $n-2$ espèces autres que A et B, soit :

$$s = C_{n-2}^2 = \frac{(n-2)(n-3)}{2}$$

F - Domaines ordonnés

Les éléments d'inversion et les faces du polytope divisent ce dernier en un certain nombre de domaines. Dans l'un quelconque d'entre eux, l'ordre des affinités est le même en tous points. Pour cette raison on désignera ces domaines par le terme "domaines ordonnés".

L'ordre des affinités change quand on passe d'un domaine à un domaine adjacent (deux domaines étant adjacents lorsqu'ils ont un élément d'inversion en commun). On peut énoncer les propriétés suivantes :

Propriété 23

Le nombre p d'éléments d'inversion qui bornent un domaine ordonné de dimension $n-1$ est au plus égal à $n-1$. Le nombre d'espèces mises en jeu par l'ensemble de ces inversions est au moins égal à $p+1$, une même espèce pouvant être mise en jeu au plus deux fois.

Démonstration

Soit un domaine ordonné comportant n espèces, et donc de dimension $n-1$. On symbolise l'ordre des affinités dans ce domaine par la séquence ABCD ... Le nombre maximum d'éléments d'inversion bornant le domaine est égal au nombre d'inversions d'espèces adjacentes que l'on peut faire sur cette séquence, donc au nombre de couples d'espèces adjacentes, soit $n-1$.

Le nombre d'espèces mises en jeu par l'ensemble de ces inversions est maximum lorsque tous les couples mis en jeu par les inversions sont disjoints. Si p est le nombre d'inversions, il y a alors $2p$ espèces mises en jeu. Au contraire, ce nombre diminue d'une unité pour chaque paire de couples adjacents (puisque'une même espèce apparaît dans deux inversions). Il est minimum lorsque tous les couples sont adjacents. Or, dans une permutation de m espèces, il y a $m-1$ couples adjacents, donc $m-1$ inversions. Donc le nombre d'espèces mises en jeu est supérieur d'une unité au nombre d'inversions. Si p est le nombre d'inversion, $p+1$ espèces doivent donc être mises en jeu au minimum.

D'autre part, une même espèce ne peut intervenir que dans les inversions mettant en jeu les deux espèces adjacentes dans l'ordre qui prévaut dans le domaine considéré. Donc une même espèce ne peut intervenir que deux fois.

Cette propriété qui peut sembler très abstraite, devrait cependant permettre d'éliminer de nombreuses configurations a priori possibles du diagramme d'état. Elle généralise la propriété démontrée pour les systèmes ternaires, ^{selon} laquelle de tels systèmes ne peuvent comporter plus de deux inversions.

On peut également évaluer le nombre de domaines ordonnés distincts qui peuvent se produire dans le polytope, exprimé par la propriété suivante :

Propriété 24

Soit p le nombre d'éléments d'inversions et I le nombre total d'intersections entre éléments. Le nombre de domaines ordonnés déterminés est alors $p + I + 1$.

Démonstration

On comprendra mieux cette démonstration si on se représente le découpage d'une tarte. La tarte représentant le polytope d'état, chaque coup de couteau représentant l'introduction d'un élément d'inversion. La dimension du système considéré n'influe pas sur le raisonnement énumératif effectué. Pour plus de simplicité, on peut supposer que toutes les coupures sont droites.

Il est clair que chaque coupure augmente d'une unité le nombre de tranches, si les coupures ne sont pas sécantes. Donc si p est le nombre de coupures non-sécantes, le nombre de tranches est $p+1$ (car il y a 1 tranche au départ). En deux coupures non-sécantes, on découpe donc la tarte en 3 morceaux. Par contre, si les 2 coupures sont sécantes, on obtient 4 morceaux. Par conséquent, on peut voir que chaque intersection entre deux coupures augmente d'une unité le nombre de tranches. S'il y a I intersections entre éléments d'inversion, il y aura donc I domaines ordonnés de plus que s'il n'y a pas d'intersection. D'où le nombre de domaine : $p + I + 1$.

G - Propriétés particulières aux hyperplans d'inversion

Pour les systèmes ternaires, on a montré qu'une droite d'inversion est un chemin particulier, appartenant donc à l'une des 2 catégories, et par conséquent, qu'elle n'est coupée par aucun chemin appartenant à la même catégorie. Le long d'une telle droite, les rapports de partage des 2 constituants concernés par l'inversion et la valeur de T correspondant à la catégorie considérée sont égaux et constants (cf. propriété 1). La concentration du troisième constituant est constante.

La forme générale de cette propriété est la suivante :

Propriété 25

Soient i et $i+1$ les deux espèces pour lesquelles existe une inversion. Dans l'hyperplan d'inversion, tous les rapports de partage sont constants ; ceux de i et $i+1$ sont de plus égaux à la valeur propre T_i . Par chacun des points de l'hyperplan passent $n-2$ chemins des catégories différentes de i et qui percent l'hyperplan. Ce dernier n'est percé par aucun chemin de la catégorie i , mais contient des chemins de cette catégorie, qui sont des droites parallèles au côté $i, i+1$ du polytope. Le long de ces droites, toutes les concentrations sont constantes sauf celles des espèces i et $i+1$.

Démonstration

Par définition de l'élément d'inversion $i, i+1$, et en raison des relations 17 et 12, on a :

$$\frac{y_i}{x_i} = T_i = \frac{y_{i+1}}{x_{i+1}} = K_{i+1}^i \frac{1}{v_{i+1}^{-v_i}} \quad (31)$$

On a déjà fait remarquer précédemment (cf. équation 27) que ceci entraînait que tous les rapports de partage sont constants. La première partie de l'énoncé ci-dessus est donc démontrée.

Considérons maintenant un point quelconque de l'hyperplan d'inversion. Par ce point passent $n-1$ chemins. Cherchons à voir si parmi

eux, il s'en trouve qui soient contenus dans le plan d'inversion.

Puisque dans le plan, tous les rapports de partage sont constants, on a :

$$\frac{dy_k}{dx_k} = \frac{y_k}{x_k}$$

et y_k/x_k est donné par l'équation 27. Donc :

$$\frac{dy_k}{dx_k} = \frac{T_i^v}{K_i^i} y_k$$

Cette quantité est différente pour chaque k , et par conséquent les équations de bilan (selon lesquelles tous les dy/dx doivent être égaux) ne sont pas satisfaites. Nous pouvons donc conclure qu'il ne peut exister de chemin appartenant à l'élément d'inversion et le long duquel toutes les concentrations varient continument. (Cette dernière restriction est implicite dans la définition des dy/dx).

D'autre part, considérons une droite contenue dans l'élément d'inversion et parallèle à l'arête $i, i+1$ du polytope. Le long de cette droite, toutes les concentrations, sauf celles de i et $i+1$, sont constantes. Les quantités dy_k/dx_k ne sont donc pas définies. Par ailleurs, on a, comme pour toute courbe dans l'élément d'inversion :

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{dy_i}{dx_i} = \frac{dy_{i+1}}{dx_{i+1}} = \frac{y_{i+1}}{x_{i+1}}$$

On peut donc dire qu'une telle droite est un chemin, car elle satisfait les bilans différentiels pour les deux espèces dont la concentration varie. Or par un point donné ne passe qu'un seul chemin de chaque catégorie. Donc, tout chemin de catégorie i passant par un point de l'hyperplan d'inversion $i, i+1$, est une droite parallèle à l'arête $i, i+1$ du polytope, et contenue entièrement dans l'hyperplan. Il en résulte évidemment qu'aucun chemin de catégorie i ne peut percer l'hyperplan.

En tenant compte de la propriété montrée ci-dessus, il ne peut y avoir de chemin contenu dans l'hyperplan et le long duquel toutes les concentrations varient. Les chemins de catégorie i sont donc les seuls à être contenus dans l'hyperplan.

Nous avons mis là en évidence une propriété remarquable aussi bien de la solution mathématique que du modèle physique. En effet, le long d'un chemin contenu dans l'élément d'inversion, la concentration de deux constituants varie, alors que celle des autres constituants est constante. Ceci illustre l'importance de l'hypothèse des espèces distinctes sur laquelle reposent de nombreux résultats de la première partie. Deux espèces dont les rapports de partage sont égaux ne sont plus "distinctes". Ils se comportent comme un constituant unique, et les variations complémentaires de leurs concentrations n'affectent pas les autres constituants.

H - Propriétés des profils réduits et diagrammes d'état

Nous avons vu sur l'exemple des systèmes ternaires, que les règles développées pour les systèmes ordonnés (cf. introduction) ne sont plus toujours valables pour les systèmes comportant des inversions, et que certaines précautions étaient nécessaires pour les appliquer. Nous nous proposons ici de généraliser ces observations aux systèmes à n constituants et de dégager les règles de comportement de ces systèmes.

Notons d'abord que l'existence d'inversions dans un système donné ne change ni la forme, ni le degré de l'équation caractéristique, ni le fait que pour une composition donnée, les racines de cette équation soient intercalées entre les rapports de partage, conformément à la relation 17, que nous rappelons :

$$\frac{y_1}{x_1} > T_1 > \frac{y_2}{x_2} > \dots > \frac{y_k}{x_k} > T_k > \frac{y_{k+1}}{x_{k+1}} > \dots > T_{n-1} > \frac{y_n}{x_n} \quad (17)$$

En écrivant cette relation, nous avons convenu d'affecter les indices 1, 2, etc... aux constituants dans l'ordre de leurs rapports de partage décroissants. Dans des domaines où l'ordre des affinités est différent, un même constituant pourra donc avoir des indices différents.

Rappelons que nous avons montré, dans la première partie, que l'égalité d'une valeur propre T_k et de l'un des rapports de partage adjacents (soit y_k/x_k ou y_{k+1}/x_{k+1}) ne pouvait se produire qu'à l'intersection d'un chemin de catégorie k avec la frontière $y_k = 0$ ou $y_{k+1} = 0$ du diagramme. Pour les systèmes non-ordonnés, cette remarque reste valable, mais une telle égalité peut se produire en outre sur un chemin contenu dans l'élément d'inversion $k, k+1$, et le long duquel $T_k - y_k/x_k$ et $T_{k+1} - y_{k+1}/x_{k+1}$ sont identiquement nuls. Un tel chemin est appelé "chemin d'inversion".

D'autre part, nous avons montré que, le long d'un chemin quelconque, les dérivées

$$\frac{dT}{dx_j}, \quad \frac{d(y_j/x_j)}{dx_j} \quad \text{et} \quad \frac{dy_j}{dy_n}$$

sont du signe $T - y_j/x_j$ (cf. première partie, appendice D et théorèmes des pentes). Le long d'un chemin non contenu dans un élément d'inversion, ces dérivées ne peuvent s'annuler, et par conséquent les T , y_j/x_j et y_j varient de façon monotone. Le long d'un chemin d'inversion $k, k+1$, T et les rapports de partage sont constants, ainsi que les y_j , pour $j \neq k, k+1$. Ce chemin étant parallèle à l'arête $k, k+1$ du diagramme, la variation de y_k et y_{k+1} est nécessairement monotone (cf. "propriétés des hyperplans d'inversion"). Il résulte de ces remarques que le théorème de monotonie reste valable pour les systèmes non-ordonnés.

Le théorème des sens de variation peut être étendu aux systèmes non-ordonnés également. On rappelle que cette propriété est démon-

trée en considérant l'expression :

$$\frac{dy_i}{dy_n} = \frac{v_j}{v_n} \frac{y_j}{y_n} \frac{T_{-y_n/x_n}}{T_{-y_j/x_j}} \quad (6)$$

En vertu des remarques ci-dessus concernant le théorème de monotonie, et de la relation 17, toute valeur propre T_k , reportée dans l'équation 6, divise les constituants en deux groupes suivant leur sens de variation : le groupe 1, 2, ... k et le groupe k+1, ... n. Puisqu'un chemin de catégorie k ne peut percer l'élément d'inversion k, k+1 (cf. "propriétés des hyperplans d'inversion"), il ne peut y avoir d'inversion k, k+1 le long d'un tel chemin, donc il ne peut y avoir passage d'un constituant d'un groupe à l'autre. Un tel passage impliquerait d'ailleurs un changement de sens de variations, ce qui est incompatible avec le théorème de monotonie. Par contre, des inversions autres que k, k+1 peuvent se produire le long du chemin k, qui ne font que modifier l'ordre à l'intérieur d'un groupe, et non le sens de variation des concentrations.

Comme pour le théorème de monotonie, il est nécessaire de considérer séparément le cas des "chemins d'inversions". Le long d'un chemin d'inversion k, k+1, qui appartient à la catégorie k, seules les concentrations des constituants k et k+1 (qui sont d'ailleurs indistincts), sont variables, et elles varient en sens opposés. Cette constatation n'est pas en contradiction avec le théorème des sens de variation, et nous pouvons donc conclure que ce théorème (appliqué aux catégories de chemins) n'est pas affecté par l'existence d'inversions.

Le troisième théorème des pentes (nature des transitions) résulte des deux théorèmes précédents et reste donc valable également. Cependant la transition correspondant à un chemin d'inversion n'est ni stable ni dispersive. On pourra parler de "transition indifférente". Pour une telle transition, le troisième théorème des pentes n'a pas d'objet. En conclusion, nous pouvons énoncer la propriété suivante :

Propriété 26

Les trois théorèmes des pentes (appliqués aux catégories de chemin) sont valables pour les systèmes non-ordonnés régis par la loi d'action de masse. Les "chemins d'inversion" sont considérés comme des cas particuliers.

On montre que le théorème de l'ordre des annulations reste valable également. Cette propriété résulte de la remarque faite au début de cette section : l'égalité de T_k et d'un rapport de partage ne peut se faire qu'à un point d'annulation de y_k ou y_{k+1} . Donc les constituants k et k+1 seuls peuvent s'annuler le long d'un chemin de catégorie k. Cette conclusion reste valable même si plusieurs inversions se produisent le long du chemin en question. L'ordre des affinités à prendre en considération est celui qui prévaut au point d'annulation considéré. Le fait

qu'une inversion $k, k+1$ soit impossible le long du chemin k (cf. ci-dessus) empêche un même constituant de s'annuler deux fois sur un même chemin (ce qui serait d'ailleurs incompatible avec le théorème de monotonie).

Les chemins d'inversion ne jouent pas un rôle particulier par rapport à cette propriété. Les deux constituants qui s'annulent le long d'un tel chemin de catégorie k , sont les deux constituants concernés par l'inversion, soit k et $k+1$, en accord avec le théorème. On peut donc dire :

Propriété 27

Le théorème de l'ordre des annulations (appliqué aux catégories de chemins) reste valable pour les systèmes non-ordonnés régis par la loi d'action de masse (moyennant la convention concernant l'indexation des constituants par ordre d'affinités).

Est-il possible d'étendre aux transitions des profils réduits les propriétés applicables aux catégories ? Rappelons que pour les systèmes ordonnés, cela est possible en vertu des théorèmes des transitions, qui font correspondre une transition à chaque catégorie de chemins. Or ces théorèmes ne sont pas toujours valables pour les systèmes non-ordonnés, ainsi qu'on l'a vu sur l'exemple des systèmes ternaires à 2 inversions. L'étude de ces systèmes, et les développements concernant ces théorèmes dans la première partie nous amènent à formuler les énoncés ci-dessous, pour lesquels nous n'offrons pas de démonstration complète, et qui généralisent les remarques faites à propos des systèmes ternaires.

Proposition 5

Etant donné un état initial et une alimentation en position générale, si le profil réduit correspondant comprend $n-1$ transitions et n paliers, les théorèmes des transitions, des annulations et des pentes s'appliquent à ce profil.

Si le profil réduit comprend un nombre p de transitions supérieur à $n-1$, alors $p - n+1$ de ces transitions seront situées chacune entre deux points d'annulation d'un constituant particulier, et seront appelées "transitions additionnelles" (cf. appendice F de la première partie). Les $n-1$ autres transitions seront appelées transitions propres.

Proposition 6

Si on considère l'ensemble des transitions propres, à l'exclusion de toutes les transitions additionnelles, alors les théorèmes des transitions et des pentes ainsi que le théorème de l'ordre des annulations, s'appliquent à cet ensemble. Il suffit, dans les énoncés, de remplacer le terme "transitions" par le terme "transition propre".

Proposition 7

Soient $k-1$ et k les catégories des deux transitions propres qui encadrent une transition additionnelle ; cette dernière appartient alors à la catégorie $k-1$.

Cette dernière proposition résulte de la démonstration présentée dans l'appendice F de la première partie.

CONCLUSION

Nous avons montré que les systèmes régis par la loi d'action de masse pouvaient présenter des inversions d'affinité, même lorsque les coefficients d'équilibre entre deux espèces quelconques sont constants. Partant d'un mélange binaire ordonné, l'adjonction d'un troisième constituant en quantité adéquate peut donc avoir pour effet une inversion des affinités des deux constituants initiaux. On peut penser que ce phénomène, convenablement exploité, pourrait permettre d'améliorer certaines séparations.

Nous avons étudié ces phénomènes d'inversion pour les systèmes ternaires, et montré que les propriétés établies pour les systèmes ordonnés ne s'appliquaient que moyennant certaines conventions additionnelles. En particulier le diagramme d'état d'un système ternaire à deux inversions a une configuration entièrement différente de celle des systèmes ordonnés.

Cette remarque nous a conduit à développer une méthode topologique permettant d'étudier les configurations possibles des diagrammes d'état ternaires. Cette méthode est potentiellement applicable à une large classe de systèmes indépendamment de la forme de leurs relations d'équilibre.

Nous avons ensuite essayé d'établir des méthodes basées sur la topologie des diagrammes d'état et l'analyse combinatoire, et qui soient applicables aux systèmes à n constituants. Enfin, nous avons proposé des énoncés généraux des propriétés des profils réduits qui étendent les énoncés présentés dans la première partie pour les systèmes ordonnés.

Les développements concernant les systèmes non-ordonnés à n constituants ne constituent pas à l'heure actuelle une théorie complète : ils n'apportent pas une quantité d'informations comparables à la théorie des systèmes ordonnés. D'autre part, les énoncés généraux concernant les profils réduits, bien que très plausibles, n'ont pas été démontrés et restent des domaines de la spéculation.

Il n'en reste pas moins que des bases sont jetées, qui fournissent déjà dans le cas des systèmes ternaires un outil d'étude très puissant. Nous comptons utiliser cet outil dans un proche avenir pour l'étude des systèmes réactifs en particulier.

-:-:-:-:-

REFERENCES

- 1 GLUECKAUF E. - Disc. Faraday Soc., 1949, 7, 47
- 2 SILLEN L.G. - Arkiv för Kemi, 1950, 2, 477
- 3 GAVALAS G.R. - Chem. Eng. Science, 1967, 2, 997
- 4 COLLINS C.G., DEANS H.A. - A.I.Ch.E. J., 1968, 14, 25
- 5 SHILOH K. - Thèse de M.S., Université de Californie, Berkeley, 1965
- 6 KLEIN G. - Travaux non publiés, Université de Californie, Berkeley, 1966
- 7 STALKUP F.I., DEANS H.A. - A.I.Ch.E. J., 1963, 9, 106
- 8 GOLDEN F. - Thèse de Ph.D., Université de Californie, Berkeley, en
préparation
- 9 HELFFERICH F.G., KLEIN G. - Monographie à paraître chez M. DEKKER, N.Y.
- 10 LEFSCHETZ S. - Introduction to Topology, chap. 2, Princeton Univ. Press,
1949
- 11 KLEIN G. - Communication personnelle
- 12 DAVISON B. - Disc. Faraday Soc., 1949, 7, 45
- 13 SMIT W.M. - Disc. Faraday Soc., 1949, 7, 38
- 14 REICHENBERG D. - Chap. 7 dans "Ion Exchange", Rédacteur : Marinsky J.A.,
M. DEKKER, New York, 1966
- 15 GLUECKAUF E. - J. Chemical Society (London), 1947, 1302
- 16 KLAMER K., VAN KREVELEN J.W. - Chem. Eng. Sci., 1958, 7, 197
- 17 TUDGE A. - Can. J. Physics, 1961, 39, 1611

TROISIEME PARTIE

EXEMPLES, APPLICATIONS, DISCUSSION

I - RESUME

II - EXEMPLES

- A - Application à l'adoucissement d'une eau salée
- B - Construction d'un profil de système quaternaire
- C - Changement de composition de l'alimentation
Interférence de transitions

III - DISCUSSION

- A - Hypothèses de base
- B - Relations d'équilibre
- C - Comparaison avec d'autres résultats

NOTATIONS

REFERENCES

I - RESUME

Dans les deux parties précédentes, nous avons essayé de développer une théorie des colonnes d'échange d'ions qui comporte d'une part des règles qualitatives, d'autre part des méthodes de calcul des caractéristiques des colonnes. Cette théorie est basée sur un certain nombre d'hypothèses restrictives. L'objet de cette partie est d'illustrer l'utilité des règles qualitatives et les possibilités actuelles de la méthode de calcul sur des exemples précis, de discuter les hypothèses et d'examiner les possibilités d'extension de la théorie.

Parmi les exemples, le premier trait à un procédé d'adoucissement d'une eau salée, et met en jeu des espèces de valences différentes ; le second illustre l'application des solutions analytiques à un système de quatre espèces de valences égales ; enfin, le dernier est une application indirecte, et illustre l'utilisation des diagrammes d'état et des courbes iso-T pour l'étude de processus faisant intervenir des variations successives de composition de l'alimentation. Ce dernier exemple constitue une ouverture sur des applications à la chromatographie.

Dans la discussion, nous examinerons et justifierons les hypothèses de base sur lesquelles reposent les développements des deux premières parties, et en particulier l'hypothèse de l'équilibre instantané. Nous montrerons ensuite que ces relations d'équilibre utilisées, bien que plus complexes que celles considérées précédemment pour des opérations analogues, ne sont pas satisfaisantes dans beaucoup de cas pratiques. Par conséquent, les résultats obtenus à partir de ces relations, bien que valables qualitativement, ne sont valables quantitativement que moyennant certaines précautions. Nous comparerons ces résultats à d'autres développements dans des domaines voisins.

II - EXEMPLES

A - Application à l'adoucissement d'une eau salée

Les exemples présentés ici ont trait au procédé qui consiste à adoucir de l'eau salée par échange d'ions avant de l'évaporer, le concentrat de l'évaporation servant à régénérer la colonne.

Le système considéré comprend les espèces ioniques Ca^{++} , Mg^{++} , Na^{++} et une résine cationique forte du type Amberlite IR 120 ou IR 200. Dans un tel système, les espèces se rangent dans l'ordre d'affinités correspondant à la séquence suivante :

$$\frac{y_{\text{Ca}}}{x_{\text{Ca}}} > \frac{y_{\text{Mg}}}{x_{\text{Mg}}} > \frac{y_{\text{Na}}}{x_{\text{Na}}}$$

Pour l'application des règles, la désignation des espèces sera donc transposée comme suit :

$$1 = \text{Ca} ; 2 = \text{Mg} ; 3 = \text{Na}$$

Dans le procédé considéré, on cherche à fixer sur la résine l'espèce la plus gênante pour la formation de dépôts dans l'évaporateur, c'est à dire le calcium. On utilise implicitement le fait que le calcium est fixé préférentiellement par la résine échangeuse à faible concentration totale, et que cette préférence diminue lorsque la concentration totale de la solution est plus forte, lors de la régénération. Les exemples présentés ici visent à illustrer divers types de comportement possibles, suivant le mode de fonctionnement, et on a pris une eau salée de composition fictive ; il est clair que ce mode d'étude peut être appliqué à toute composition.

La figure 1 représente le diagramme d'état des y pour l'adoucissement. Les valeurs des coefficients d'équilibre indiquées sur la figure sont supposées constantes dans tout le diagramme. Elles ont été déterminées expérimentalement avec l'Amberlite IR 120, pour une solution de composition correspondant à l'eau de mer ($C = 0,62$ équivalents/litre ; $x_{\text{Ca}} = 0,034$; $x_{\text{Mg}} = 0,176$; $x_{\text{Na}} = 0,790$) (la méthode est exposée dans l'ap-

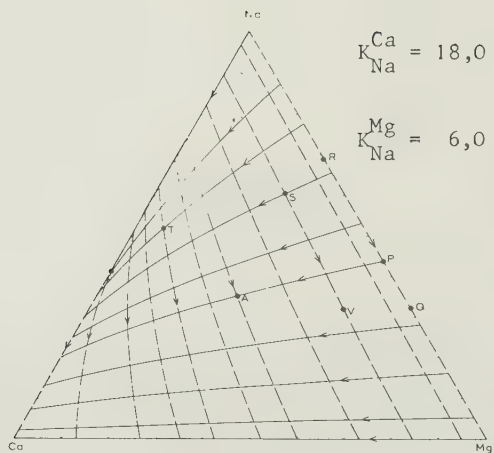


Fig. 1

Diagramme d'état des y pour l'adoucissement

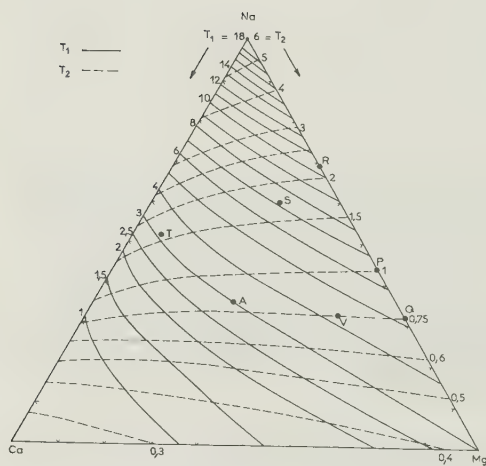


Fig. 2

Courbes iso-T pour l'adoucissement

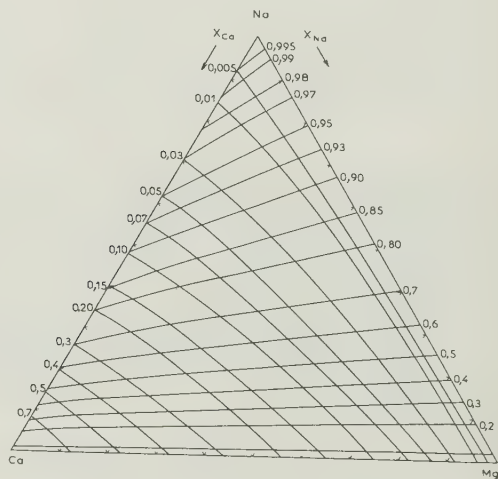


Fig. 3

Diagramme d'équilibre pour l'adoucissement

pendice A de la troisième partie).

Conformément aux conventions faites précédemment, dans ce diagramme, les chemins de la catégorie 1 sont tracés en traits pleins, ceux de la catégorie 2 sont en traits discontinus. Les flèches indiquent le sens des T décroissants, c'est à dire des transitions dispersives.

La figure 2 représente les contours iso-T (T_1 en traits pleins, T_2 en discontinus), et la figure 3 le diagramme d'équilibre (contours iso-x) pour les mêmes conditions.

Pour les trois diagrammes, les coordonnées de base sont les y. C'est à dire que les concentrations y_{Na} , y_{Ca} et y_{Mg} correspondant à un point quelconque dans n'importe lequel des trois diagrammes, sont mesurées par les distances de ce point aux côtés Ca-Mg, Mg-Na et Na-Ca respectivement.

Ces diagrammes ont été construits par la méthode décrite dans la première partie (VI B), programmée pour IBM 1130 (on trouvera le programme en appendice B). Leur utilisation est illustrée dans les exemples présentés ci-dessous.

1 - Opération d'adoucissement en partant d'une résine initialement entièrement dans la forme Na^+

Commençons par appliquer les théorèmes relatifs aux profils pour établir la configuration du profil réduit correspondant à cette opération.

Nous avons un système à trois espèces ioniques, qui donnera donc un profil à trois paliers et deux transitions. Le palier "aval" correspond à l'état initial de la colonne, et dans cette zone, on aura $x_{Na} = y_{Na} = 1$ (Na seul présent). Le palier "amont" correspond à la composition de l'eau introduite et contient donc les trois espèces Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ . Les espèces Ca^{++} et Mg^{++} , présentes dans l'alimentation ne le sont pas initialement dans la colonne. Le théorème des annulations indique que x_{Ca} et y_{Ca} s'annulent, donc décroissent dans la première transition. Le théorème des pentes indique alors que cette transition est stable, et que les concentrations de Mg^{++} et Na^+ varient en sens inverse de Ca^{++} , donc augmentent.

Le théorème des annulations indique que la concentration de

Mg^{++} doit s'annuler, et qu'elle peut le faire en principe dans l'une ou l'autre des transitions, Elle ne peut le faire dans la première transition, puisque on vient d'établir que dans cette transition, la concentration de Mg^{++} augmente. Donc elle s'annule dans la deuxième transition. Donc elle décroît : la deuxième transition est également stable (théorème des pentes). Evidemment, la concentration de Na^+ dans cette deuxième transition augmente jusqu'à $x_{Na} = 1$, le niveau initial.

Pour construire quantitativement le profil réduit, on commence par marquer sur le diagramme d'état les points correspondant à l'alimentation et à l'état initial de la colonne. Le point initial est le sommet Na du triangle, et le point alimentation est le point marqué A. Le trajet voulu est alors obtenu en considérant le chemin de catégorie 1 passant par le point A (trait plein), et le chemin de catégorie 2 passant par le point initial (trait discontinu, qui coïncide avec le côté Na-Mg du triangle). Dans notre exemple, le trajet est donc représenté par APNa, et le point P représente le palier intermédiaire du profil.

Nous avons vu que les deux transitions de ce profil sont stables, ce qui ressort aussi du diagramme d'état : le trajet APNa est décrit en sens inverse des flèches. Par conséquent, les deux chemins sont fictifs, et dans le profil, doivent être représentés par une discontinuité à l'aide de l'équation :

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = T$$

Pour obtenir les valeurs de x aux points A et P, on peut utiliser le diagramme d'équilibre de la figure 3, sur lequel on reporte ces points. On peut alors lire les valeurs de x approximatives d'après les contours à $x = \text{constante}$. Pour cette situation, les valeurs de T sont données simplement par y_{Ca}/x_{Ca} au point A pour la première transition, et par y_{Mg}/x_{Mg} au point P pour la deuxième transition. Le profil réduit ainsi obtenu est celui de la figure 4.

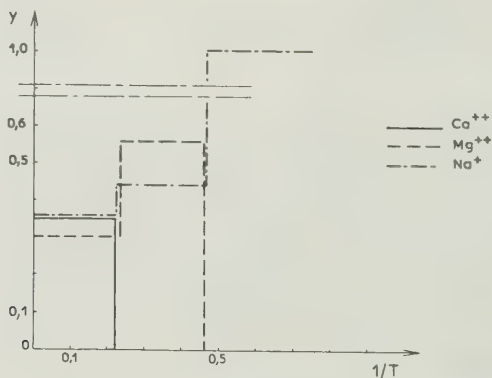


Fig. 4

Alimentation en eau saumâtre. Colonne contenant initialement Na^+ (trajet APNa)

2 - Adoucissement de l'eau saumâtre-résine contenant initialement Mg^{++} et Na^+

Ce cas se présentera lorsque la résine aura été régénérée avec une saumure contenant du Mg^{++} . Le raisonnement fait dans l'exemple ci-dessus concernant le comportement du Ca^{++} reste valable, la première transition est stable et les concentrations de Mg^{++} et Na^+ y croissent.

Pour la deuxième transition, deux cas peuvent se présenter suivant la concentration initiale de Mg . Si cette concentration, qui est celle du troisième palier, est inférieure à celle du deuxième palier, on a le profil de la figure 5 (x_{Mg} décroît dans la deuxième transition, donc celle-ci est stable, comme dans les deux exemples précédents). Si la concentration de Mg^{++} dans le troisième palier est supérieure à celle du deuxième palier, la deuxième transition est dispersive et le profil est celui de la figure 6.

Dans le diagramme d'état de la figure 1, le trajet correspondant au profil de la fig. 5 est APR (R est la composition d'une saumure régénérante type). On note que la première transition et le palier intermédiaire P ne sont pas changés. Seule la deuxième transition est changée.

Le trajet correspondant à la figure 6 est APQ. Ici, la deuxième transition est dispersive. Elle peut être construite en utilisant le diagramme iso-T de la figure 2. Pour avoir des points de la transition, on prend des points entre P et Q sur le côté du triangle, et on détermine les valeurs de T correspondantes d'après les iso- T_2 (en traits discontinus).

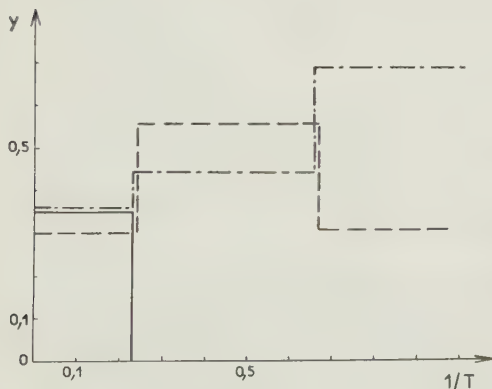


Fig. 5

Alimentation en eau saumâtre. Colonne contenant initialement Na^+ et Mg^{++} (trajet APR)

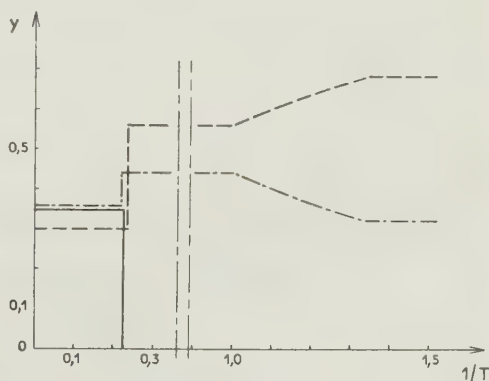


Fig. 6

Alimentation en eau saumâtre. Colonne contenant initialement Na^+ et Mg^{++} (trajet APQ)

3 - Adoucissement de l'eau saumâtre-résine contenant initialement les trois espèces ioniques

Ce cas pourra se présenter si on laisse pénétrer une certaine quantité de calcium dans l'évaporateur. La saumure régénérante contiendra donc du calcium et du magnésium, et après régénération, la colonne contiendra également ces espèces.

Ici, aucune concentration ne s'annule dans le profil et le théorème d'annulation ne fournit donc aucun renseignement sur la nature des deux transitions. On peut seulement supposer que la concentration de Ca^{++} initialement sur la colonne est faible par rapport à la concentration dans l'eau saumâtre. Par conséquent, dans ce cas x_{Ca} devra décroître au moins dans l'une des deux transitions, qui sera donc stable (théorème des pentes).

Trois cas sont alors possibles :

- les deux transitions sont stables
- la première transition est dispersive, la deuxième stable
- la première transition est stable, la deuxième est dispersive

L'application des théorèmes de base ne suffit pas à déterminer quel est le cas qui prévaut dans des conditions initiales données, et nous nous reportons au diagramme d'état (fig. 1). Soient S, T et V les points représentatifs de trois compositions initiales possibles de la colonne, et A le point-alimentation. Les trois trajets correspondants sont obtenus comme précédemment, et on note que la première transition dans tous les cas correspond au même chemin passant par A. Le trajet AS est décrit entièrement dans le sens inverse des flèches, et correspond donc à une situation où les deux transitions sont stables. Le profil correspondant à AS est celui de la figure 7. Dans le trajet AT, la première transition est décrite dans le sens des flèches, la deuxième en sens inverse. Le profil correspondant est celui de la figure 8. Enfin, le trajet AV correspond au troisième cas, la première transition étant stable, la seconde dispersive (profil de la figure 9). Les transitions dispersives sont construites comme décrit ci-dessus, en prenant des points le long du chemin correspondant, et en déterminant les valeurs de T correspondantes à l'aide des diagrammes iso-T.

Nous aurions pu engendrer un quatrième type de profil. En effet, pour les systèmes ternaires, il existe quatre configurations de base (cf. 1ère partie et GLUECKAUF (1)). Ce profil aurait deux transitions dispersives, où la concentration du calcium croît ; cette situation n'est pas plausible dans le processus considéré. Notons que les points tels que S, T, V donnant lieu à des configurations différentes avec l'alimentation A, se distinguent de la façon suivante par leur position : les deux chemins issus de A, déterminent quatre quadrants. Les points de chaque quadrant déterminent des configurations différentes. On vérifie que S, T et V sont situés dans des quadrants différents.

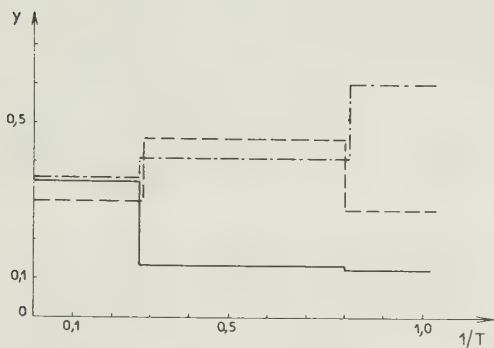


Fig. 7

Alimentation en eau saumâtre.
Colonne contenant initialement Na^+ , Mg^{++} et Ca^{++}
(trajet AS)

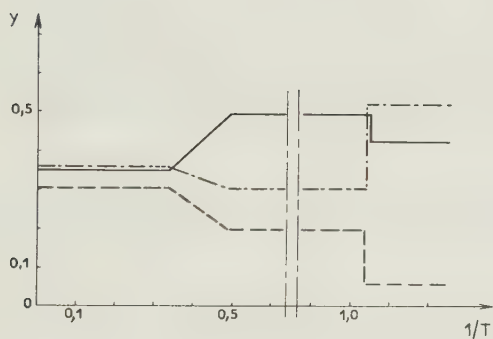


Fig. 8

Alimentation en eau saumâtre.
Colonne contenant initialement Na^+ , Mg^{++} et Ca^{++}
(trajet AT)

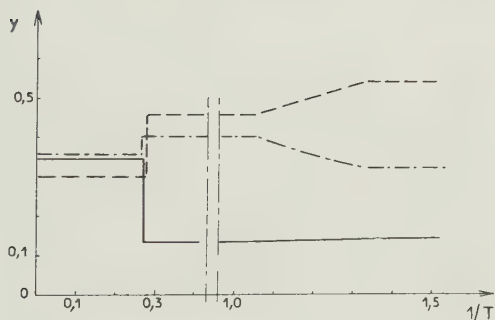


Fig. 9

Alimentation en eau saumâtre.
Colonne contenant initialement Na^+ , Mg^{++} et Ca^{++}
(trajet AV)

4 - Régénération de la résine par une saumure concentrée de NaCl

Les opérations de régénération se font avec la saumure concentrée provenant de l'évaporation. Comme les coefficients d'équilibre dépendent fortement de la concentration (voir ci-dessous, chapitre discussion), les diagrammes des figures 1, 2 et 3 ne sont plus valables. On a supposé que la saumure était concentrée trois fois, et déterminé expérimentalement les coefficients d'équilibre comme précédemment. Les figures 10, 11 et 12 sont les nouveaux diagrammes d'état, des iso-T et d'équilibre respectivement.

La résine, après l'opération d'adoucissement, contient les trois espèces Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ . Nous étudions d'abord la situation la plus simple où la saumure régénérante ne contient qu'une espèce Na^+ .

Le calcium et le magnésium n'étant pas présents dans l'alimentation, leur concentration doit devenir positive en un point du profil, et le théorème des annulations nous indique que cela se produit dans la première transition pour Ca^{++} . La première transition est donc dispersive. Pour Mg^{++} , cela est possible, à priori, dans la première transition ou dans la deuxième. La première possibilité est à exclure puisqu'elle produirait une transition stable. La deuxième possibilité prévalant, la deuxième transition est dispersive.

Les deux transitions dispersives sont construites comme indiqué dans les exemples précédents ; en utilisant le diagramme d'état de la

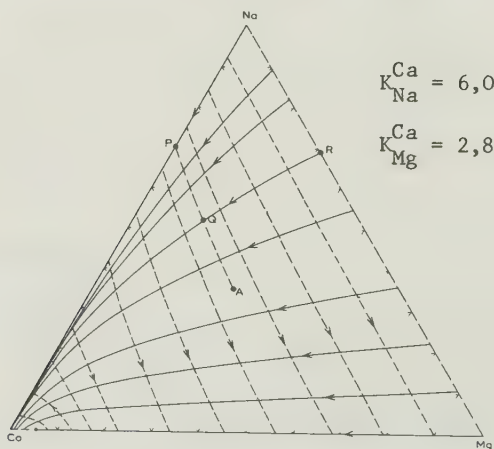


Fig. 10

Diagramme d'état des y pour la régénération

figure 10, (où le trajet correspondant à ce processus est Na PA), et le diagramme des iso-T de la figure 11. Le profil réduit obtenu est celui de la figure 13.

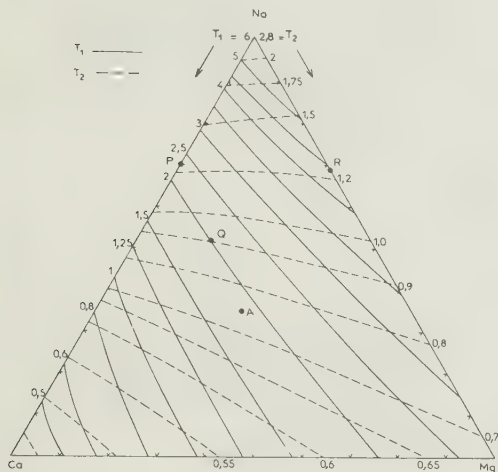


Fig. 11

Courbes iso-T pour la régénération

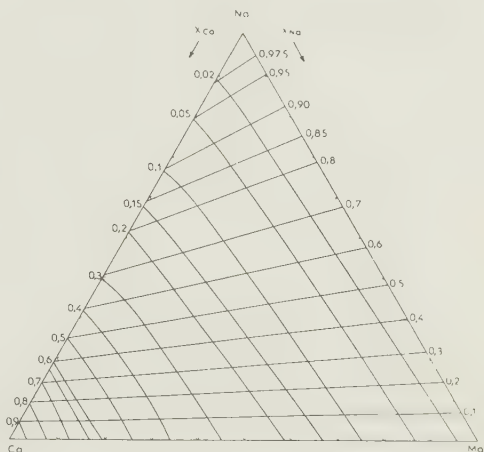


Fig. 12

Diagramme d'équilibre pour la régénération

5 - Régénération de la résine par une saumure contenant Na^+ et Mg^{++}

Ces conditions correspondent au fonctionnement type du processus d'adoucissement. Pour la première transition, le comportement est le même que dans l'exemple de régénération considéré ci-dessus. C'est à dire que la première transition est dispersive et voit "apparaître" Ca^{++} , x_{Na} et x_{Mg} décroissent dans cette transition. Pour déterminer la nature de la deuxième transition, on peut tenir compte le cas échéant du fait que la fraction ionique du magnésium dans la saumure régénérante est inférieure à celle dans l'eau saumâtre. La concentration du premier palier est alors inférieure à celle du troisième palier. Mg, qui décroît dans la première transition, devra donc croître dans la deuxième transition, qui est donc dispersive.

Ceci correspond, sur le diagramme d'état de la figure 10, à un trajet tel que RQA, qui donne le profil réduit de la figure 14.

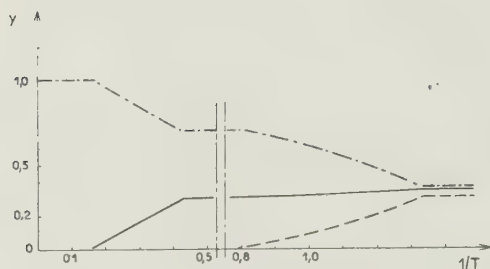


Fig. 13

Alimentation en Na^+ . Colonne initialement équilibrée avec l'eau saumâtre (trajet NaPA)

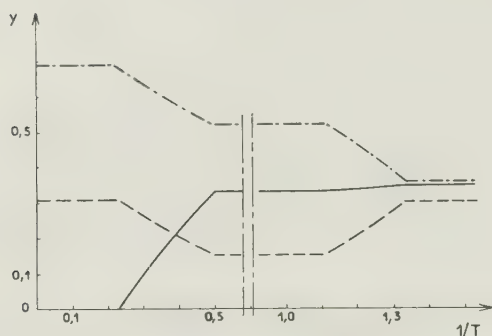


Fig. 14

Alimentation en Na^+ et Mg^{++} . Colonne initialement équilibrée avec l'eau saumâtre (trajet RQA)

B - Construction d'un profil quaternaire

Nous allons illustrer la construction d'un profil où 4 constituants sont présents dans toutes les zones, pour un système à facteur de séparation constants. Pour cet exemple, nous nous donnons les facteurs de séparation, la composition initiale de la colonne (les $\bar{y}$), et la composition en équilibre avec l'alimentation (les y). Les données sont résumées par le tableau suivant :

i	α^i	y_i	$\bar{y}_i$
1	1,728	0,250	0,460
2	1,440	0,250	0,038
3	1,200	0,250	0,400
4	1,000	0,250	0,102

Le profil devra comporter quatre paliers et trois transitions. Les deux paliers et la transition intermédiaire sont inconnus. Notons que les théorèmes des pentes et des annulations ne nous apportent ici aucune information de nature à simplifier les calculs. Nous savons qu'aucune concentration ne s'annule dans le profil. D'autre part, bien que nous connaissions le sens de variation global de chaque constituant par comparaison des $\bar{y}$ et des y , nous ne pouvons assigner de manière univoque, un sens

de variation à l'intérieur d'une transition donnée.

Nous commencerons par construire la transition 1 et la transition 4, pour lesquelles des conditions aux limites sont connues, et données par le tableau ci-dessus. La procédure suivie est celle qui est détaillée dans le dernier chapitre de la première partie (IX B - construction d'une transition k à partir d'une composition donnée), et que nous rappellerons étape par étape.

1 - Calcul des γ_i

L'équation 42 (1ère partie) s'écrit :

$$\gamma_i = \frac{1 - \alpha_1^i}{1 - \alpha_1^n} = \frac{\alpha_1^{i-n}}{\alpha_1^n - 1} \quad (\text{avec } n = 4) \quad (1)$$

soit :

$$\gamma_1 = 0$$

$$\gamma_2 = \frac{1,728 - 1,440}{1,728 - 1} = 0,3955$$

$$\gamma_3 = \frac{1,728 - 1,200}{1,728 - 1} = 0,7250$$

$$\gamma_4 = 1$$

2 - Calcul d'un zéro de la fonction G

L'équation 51 (1ère partie) s'écrit :

$$G(g, y) = \sum_{i=1}^n \frac{y_i (1 - \gamma_i)}{g - \gamma_i} - 1 = 0 \quad (2)$$

soit dans notre cas, pour la première transition (on fait $y = \underline{y}$) :

$$G(g, \underline{y}) = \frac{\underline{y}_1}{g} + \frac{\underline{y}_2 \cdot 0,6045}{g - 0,3955} + \frac{\underline{y}_3 \cdot 0,275}{g - 0,725} - 1 = 0$$

Le théorème des racines nous apprend que pour la première transition, nous avons besoin du plus petit zéro g_1 de la fonction G, et l'inégalité 52 (1ère partie) qui s'écrit : $\gamma_i < g_i < \gamma_{i+1}$, nous indique que ce zéro est compris entre γ_1 et γ_2 , donc entre 0 et 0,3955. Nous pouvons obtenir g_1 analytiquement comme racine de l'équation du troisième degré $G = 0$ (méthode trigonométrique) ou numériquement par recherche directe, en partant par exemple du milieu de l'intervalle, soit 0,2. La méthode de Newton, en trois ou quatre itérations, nous fournit la valeur $g_1 = 0,145$.

Pour la troisième transition, nous écrivons $G(g, \underline{y}) = 0$ et nous calculons la troisième racine g_3 de cette équation avec :

$$\gamma_3 = 0,725 < g_3 < 1$$

$$\text{On trouve } g_3 = 0,956$$

3 - Calcul des y_{in}

Les concentrations limites sont obtenues par l'équation 49 (1ère partie) qui s'écrit :

$$y_{in} = \frac{y_i(1-\gamma_i)}{g-\gamma_i} \quad (3)$$

soit pour la première transition :

$$\underline{y_{14}} = \frac{0,25}{0,145} = + 1,7220$$

$$\underline{y_{24}} = \frac{0,25(1-0,3955)}{0,1450-0,3955} = - 0,6035$$

$$\underline{y_{34}} = \frac{0,25(1-0,725)}{0,145 - 0,725} = - 0,1185$$

et de la même façon, avec g_3 , pour la troisième transition :

$$\underline{y_{14}} = 0,4806 ; \underline{y_{24}} = 0,0410 ; \underline{y_{34}} = 0,4783$$

4 - Calcul de T_n

T_n est donné par l'équation 37 (1ère partie) qui peut s'écrire :

$$T_n = \sum_i y_{in} / \alpha_n^i \quad (4)$$

soit ici :

$$\underline{T_4} = \frac{1,722}{1,728} - \frac{0,6035}{1,440} - \frac{0,1185}{1,200} = 0,480 \quad (1ère \text{ transition})$$

et

$$\underline{T_4} = 0,706 \quad (3ème \text{ transition})$$

Les équations des courbes de transition s'écrivent (équation 35, 1ère partie) :

$$y_i = \frac{\sqrt{T/T_n - \alpha_n^i}}{1 - \alpha_n^i} y_{in} \quad (5)$$

- pour la transition 1 (équation 6) - pour la transition 3 (équation 7)

$$y_1 = \frac{\sqrt{T/0,48-1,728}}{0,728} \times 1,722$$

$$y_1 = \frac{\sqrt{T/0,406-1,728}}{0,728} \times 0,4806$$

$$y_2 = \frac{\sqrt{T/0,48-1,44}}{0,44} \times 0,6035$$

$$y_2 = \frac{\sqrt{T/0,406-1,44}}{0,44} \times 0,041$$

$$y_3 = \frac{\sqrt{T/0,48-1,2}}{0,2} \times 0,1185$$

$$y_3 = \frac{\sqrt{T/0,406-1,2}}{0,2} \times 0,4783$$

$$y_4 = 1 - y_1 - y_2 - y_3$$

$$y_4 = 1 - y_1 - y_2 - y_3$$

Nous avons maintenant à construire la transition intermédiaire, et pour ce, à calculer les concentrations limites correspondant à cette transition. Pour ce faire, nous récrivons les équations de la transition 1 (équation 6) sous la forme :

$$y_i = \frac{S_1 - \alpha^i}{1 - \alpha^i} a_i$$

et pour la transition 3 (équation 7)

$$y_i = \frac{S_3 - \alpha^i}{1 - \alpha^i} b_i$$

avec

$$S = \sqrt{T/T_n} ; a_i = (y_{in})_1 ; b_i = (y_{in})_3 ; \alpha^i = \alpha_n^i$$

De même pour la transition 2, on peut écrire :

$$y_i = \frac{S_2 - \alpha^i}{1 - \alpha^i} (y_{in})_2 \quad (8)$$

et poser

$$(y_{in})_2 = p ; (y_{2n})_2 = q ; (y_{3n})_2 = r$$

Nous cherchons donc à calculer p, q et r.

Ecrivons qu'au palier 2, la concentration de y_i dans la première transition, est égale à la concentration y_i dans la deuxième transition, c'est à dire qu'il existe un couple de valeurs S_1, S_2 , tel que :

$$\frac{S_1 - \alpha^i}{1 - \alpha^i} a_i = \frac{S_2 - \alpha^i}{1 - \alpha^i} (y_{in})_2$$

Récrivons cette égalité pour chacun des constituants 1, 2 et 3, en omettant le dénominateur commun :

$$(S_1 - \alpha^1) a_1 = (S_2 - \alpha^1) p$$

$$(S_1 - \alpha^2) a_2 = (S_2 - \alpha^2) q$$

$$(S_1 - \alpha^3) a_3 = (S_2 - \alpha^3) r$$

En éliminant S_1 et S_2 de ce système, nous obtenons la relation suivante :

$$(\alpha^1 - \alpha^2) \left(\frac{pq}{a_1 a_2} + \frac{r}{a_3} \right) + (\alpha^2 - \alpha^3) \left(\frac{qr}{a_2 a_3} + \frac{p}{a_1} \right) + (\alpha^3 - \alpha^1) \left(\frac{rp}{a_3 a_1} + \frac{q}{a_2} \right) = 0$$

En répétant pour le palier 3 et avec les transitions 2 et 3, l'opération que nous venons d'effectuer pour le palier 2, nous obtenons une relation semblable où a est remplacé par b :

$$(\alpha^1 - \alpha^2) \left(\frac{pq + r}{b_1 b_2 b_3} \right) + (\alpha^2 - \alpha^3) \left(\frac{qr + p}{b_2 b_3 b_1} \right) + (\alpha^3 - \alpha^1) \left(\frac{rp + q}{b_3 b_1 b_2} \right) = 0$$

En remarquant d'autre part, que la somme des concentrations limites $p+q+r$ est égale à 1, on peut éliminer r des deux équations ci-dessus, et on obtient alors deux formes quadratiques aux variables p et q . A ce point, il est avantageux d'introduire les valeurs numériques des coefficients a_i et b_i et des α^i .

En effectuant cette opération, et en ordonnant les formes quadratiques, nous obtenons :

$$E_1 = 2,590 p^2 + 6,226 pq + 3,359 q^2 - 5,162 p - 6,667 q + 2,432 = 0$$

$$E_2 = 2,297 p^2 + 4,671 pq - 12,225 q^2 - 2,399 p - 1,242 q + 0,602 = 0$$

Pour faciliter la résolution numérique de ce système, on peut éliminer des combinaisons linéaires des deux équations de façon à éliminer p^2 et q^2 :

$$2,297 E_1 - 2,590 E_2 = 0 \quad \text{ne contient plus } p^2$$

$$12,225 E_1 + 3,359 E_2 = 0 \quad \text{ne contient plus } q^2$$

On résout alors la première équation par rapport à p , la seconde par rapport à q :

$$p = - \frac{q^2 - 0,307 q + 0,102}{0,056 q - 0,143}$$

$$q = - \frac{p^2 - 1,807 p + 0,806}{2,331 p - 2,176}$$

On montre d'autre part, que p et q doivent être tous deux positifs. En effet, l'équation 3 écrite dans la transition 2, donne :

$$y_{in} = \frac{y_i (1 - \gamma_i)}{g_2 - \gamma_i} \quad (y_{1n} = p ; y_{2n} = q)$$

et l'inégalité 52 (1ère partie) indique que $0 = \gamma_1 < g_1 < \gamma_2 < g_2$, donc pour $i = 1, 2$, y_{in} est positif. On peut réduire l'intervalle de recherche des solutions. En effet, observons que les zéros du numérateur de la deuxième équation sont environ 1,0 et 0,807. Entre ces valeurs, le numérateur est négatif. D'autre part, le dénominateur est positif pour $p > 0,933$. On cherche une solution dans l'intervalle de p (0,933 à 1,00) ; en se donnant une valeur de p , on calcule q par la deuxième équation, on reporte cette valeur dans la première, jusqu'à coïncidence de la valeur supposée et de la valeur calculée. On trouve ici :

$$\begin{aligned} p &= 0,943 \\ q &= 0,349 \\ r &= -0,292 \end{aligned}$$

Pour obtenir les concentrations du deuxième palier, on substitue ces valeurs dans l'équation 56 de la 1ère partie, que l'on récrit :

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{\alpha^{1-\alpha^2}}{\alpha^{1-1}} \frac{a_1 p (a_2 - q)}{a_2 p - a_1 q} = 0,523 \\ y_2 &= \frac{\alpha^{2-\alpha^1}}{\alpha^{2-1}} \frac{a_2 q (a_1 - p)}{a_1 q - a_2 p} = 0,092 \\ y_3 &= \frac{\alpha^{3-\alpha^1}}{\alpha^{3-1}} \frac{a_3 r (a_1 - p)}{a_1 r - a_3 p} = 0,182 \\ y_4 &= 1 - y_1 - y_2 - y_3 = 0,203 \end{aligned} \quad (9)$$

2ème palier

Pour obtenir les concentrations du troisième palier, on remplace dans les formules précédentes a_i par b_i , d'où le troisième palier :

$$\begin{aligned} y_1 &= 0,428 \\ y_2 &= 0,034 \\ y_3 &= 0,288 \\ y_4 &= 0,250 \end{aligned}$$

Connaissant la composition de tous les paliers, il est aisé d'achever la construction du profil. On note d'abord que la concentration y_1 dans le deuxième palier est supérieure à celle du premier palier, donc la première transition est dispersive (théorème des pentes). Puis y_1 décroît dans la deuxième transition, qui est donc stable, et croît dans la troisième, qui est donc dispersive. Les transitions 1 et 3 sont donc représentées simplement par les équations 6 et 7.

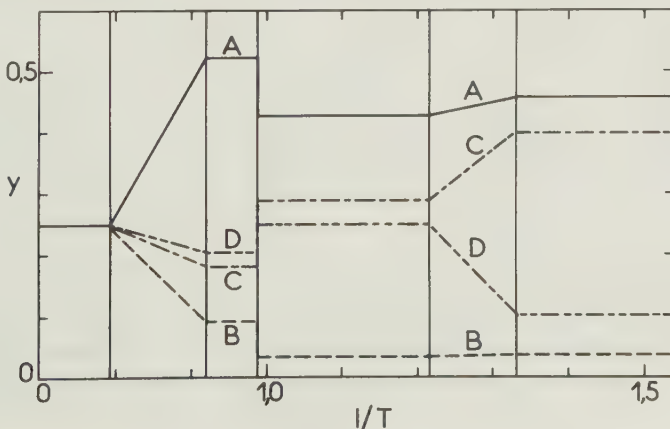


Fig. 15

Profil d'un système quaternaire à facteurs de séparation constants

Les bornes d'une transition dispersive sont obtenues en égalant l'un des y_i donné par les équations 6 ou 7 à la concentration y_i dans l'un ou l'autre des paliers adjacents. Pour la deuxième transition, qui est stable, on peut calculer la valeur de T en prenant la moyenne géométrique des T aux bornes de la transition fictive, (décrite par l'équation 8) ou encore calculer les x, puis calculer $\Delta y/\Delta x$. Nous observons qu'il nous est possible de calculer un profil complet en ne nous servant que des y. Le profil est illustré par la figure 15.

C - Changement de composition de l'alimentation - Interférence de transition

Considérons le processus suivant : une colonne, de volume indéterminé est initialement saturée uniformément avec une solution contenant essentiellement du sodium, et très peu de calcium et de magnésium, à une concentration totale de 0,62 équivalent/litre. On y introduit alors 1,5 litre de solution de même concentration totale, mais contenant une forte proportion de Ca et Mg. Puis on y introduit une autre solution, toujours à 0,62 équivalent/litre, contenant peu de Mg mais une quantité appréciable de Ca. Comment décrire l'évolution des profils de concentration dans la colonne au cours de ces opérations ? Nous supposons que les diagrammes d'état, d'équilibre et des iso-T sont ceux utilisés pour l'adoucissement dans le premier exemple de cette partie (figures 1, 2 et 3) et que la capacité unitaire de la résine est $Q = 1,6$ équivalents/litre et sa porosité $\epsilon = 0,5$.

Les compositions initiales et les alimentations sont données en fractions ioniques dans la solution, par le tableau ci-dessous :

TABLE 1

<u>Composition</u>	<u>Initiale</u> (Point S)	<u>1ère Alimentation</u> (Point Q)	<u>2ème Alimentation</u> (Point O)
x_{Ca}	0,008	0,175	0,147
x_{Mg}	0,025	0,495	0,036
x_{Na}	0,967	0,330	0,817

$Q = 1,6$ équivalents/litre ; $\epsilon = 0,5$

GLUECKAUF (1,24) a montré, pour l'adsorption d'espèces régies par l'isotherme de Langmuir, comment on pouvait construire les profils

correspondants à divers processus de ce type, impliquant un changement discontinu de composition de l'alimentation, en particulier à l'aide du diagramme d'état. Son traitement est évidemment applicable à l'échange d'ions à trois constituants quand les facteurs de séparation sont constants. HELFFERICH (2) a développé des méthodes numériques pour les systèmes à facteurs de séparation constants, mettant en jeu des variations quelconques de la composition de l'alimentation, et des systèmes à plus de trois constituants. Dans le cas de trois constituants et de variations discontinues de l'alimentation, ces méthodes sont justiciables du calcul direct à la main. Remarquons que des méthodes purement numériques existent (37 par exemple), mais qui nécessitent des temps d'ordinateur considérables.

Nous allons illustrer ici une méthode de construction, applicable aux systèmes ternaires, qui est basée uniquement sur les diagrammes triangulaires, et par conséquent indépendante des relations d'équilibre ou des solutions analytiques. Nous supposons seulement qu'il est possible d'obtenir les diagrammes triangulaires par les méthodes décrites dans la première partie, et que les "chemins discontinus" (c'est à dire les lieux des points satisfaisant les bilans $\Delta y/\Delta x = T$) peuvent être considérés comme coïncidant avec les "chemins continus" (ceux satisfaisant les bilans $dy/dx = T$). L'exemple ci-dessous est arbitraire, et fait intervenir les trois constituants dans l'ensemble du profil (ce n'est pas le cas dans les exemples de GLUECKAUF (1,24)). Il montre l'utilité du diagramme d'état considéré dans son ensemble et illustre également comment on passe des diagrammes triangulaires et du paramètre de percolation aux profils réels dans la colonne (concentration en fonction de la position dans la colonne).

1 - Généralités

Le processus considéré, dans ses premiers stades, est simplement la juxtaposition de deux processus tels que ceux que nous avons considérés jusqu'à présent. La première alimentation va engendrer un profil ou train d'ondes à deux transitions, qui pourra être construit par les méthodes décrites précédemment. De même, quand la deuxième alimentation va être introduite dans la colonne, elle sera en contact avec une zone qui aura été équilibrée au préalable avec la première alimentation, et elle va engendrer un deuxième train d'ondes à deux transitions, qui peut de même être décrit par les méthodes exposées. La seule différence réside dans l'origine des temps pour les deux trains d'ondes : c'est le début de l'introduction de la première alimentation pour le premier, de la deuxième alimentation pour le second.

Pendant un certain temps, les deux trains d'ondes se propageront de façon tout à fait indépendante. Puis, ainsi qu'on va le montrer, un phénomène d'interférences se produira, et des méthodes différentes devront être mises en jeu pour décrire le profil à partir de ce moment. Ces méthodes sont basées sur la considération des vitesses relatives des

diverses compositions et discontinuités, et de leur variation en fonction des temps. Nous commençons ici par redéfinir la position et la vitesse d'une composition ou d'une discontinuité, en utilisant pour cela la définition du paramètre de percolation T, soit :

$$T = \frac{C(V-v\epsilon)}{Qv} \quad (10)$$

Nous avons vu (1ère partie) qu'à une composition constante donnée, dans une transition de catégorie donnée, correspond une valeur constante du paramètre T. De même, à une transition discontinue dont les bornes sont constantes, correspond une valeur $\bar{T}$ du paramètre de percolation donnée par :

$$\bar{T} = \Delta y / \Delta x \quad (11)$$

L'équation 10 nous permet d'exprimer la position v dans la colonne d'une composition ou d'une discontinuité en fonction de T et de V, soit :

$$v = \frac{V}{T \frac{Q}{C} + \epsilon} \quad (12)$$

On peut définir la vitesse de propagation de cette composition ou discontinuité par l'équation :

$$r = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_T = \frac{1}{T \frac{Q}{C} + \epsilon} \quad (13)$$

de sorte que la position est donnée, en combinant 12 et 13, par :

$$v = r V \quad (14)$$

Pour tous les points du profil engendré par la première alimentation, V sera le volume total de solution introduite (somme des deux alimentations). Pour les points engendrés par la deuxième alimentation, V sera le volume de la deuxième alimentation, désigné par V_2 .

2 - Construction des profils avant interférence (fig.17)

Pour construire les deux profils engendrés, on porte sur le diagramme d'état que l'on a reproduit ici (fig. 1 et 16), les points S, Q et O représentatifs des trois compositions données. Nous disposons ici d'un diagramme d'état des y. Il faut donc utiliser le diagramme d'équilibre (fig. 2), sur lequel on porte les points S, Q et O, en se servant des courbes iso-x, puis on lit les valeurs des y correspondants sur la grille de base du diagramme. On reporte alors les points S, Q et O sur le diagramme d'état des y.

Le train d'ondes engendré par la première alimentation est

représenté par le trajet QRS, conformément aux principes exposés précédemment. Le point R représente le palier intermédiaire. De même, le train d'ondes engendré par la deuxième alimentation est représenté par le trajet OPQ, P étant le palier intermédiaire. Le trajet QRS est décrit dans le sens inverse des flèches et par conséquent les deux transitions QR et RS sont stables. La transition OP est stable, PQ est dispersive.

Pour construire les profils, calculons les vitesses des diverses discontinuités et des bornes de la transition dispersive (équations 11 et 12). Pour simplifier la notation, désignons par "a" la discontinuité RS, par "b" la discontinuité QR, par "c" la borne aval de la transition PQ, par "d" sa borne amont, et par "e" la discontinuité OP.

Pour effectuer les calculs, il est pratique de rassembler les concentrations des divers points dans un tableau, et d'insérer les différences dans ce même tableau.

TABLE 2

	O	P	$\Delta e=O-P$	Q	R	$\Delta_b=Q-R$	S	$\Delta a=R-S$
y_{Ca}	0,570	0,375	0,195	0,460	0,150	0,310	0,110	0,040
x_{Ca}	0,147	0,068	0,0795	0,175	0,042	0,133	0,008	0,034
$\Delta y/\Delta x$			2,44			2,32		1,18
y_{Mg}	0,050	0,135	0,085	0,415	0,700	0,285	0,090	0,610
x_{Mg}	0,036	0,067	0,031	0,495	0,618	0,123	0,025	0,593
$\Delta y/\Delta x$			2,65			2,32		1,03
y_{Na}	0,380	0,490	0,110	0,125	0,150	0,025	0,800	0,650
x_{Ca}	0,817	0,865	0,048	0,330	0,340	0,010	0,967	0,627
$\Delta y/\Delta x$			2,30			2,5		1,04

Pour chacune des discontinuités, on obtient donc 3 valeurs de $T = \Delta y/\Delta x$. On se basera sur les constituants qui présentent les plus grandes variations de concentration : par exemple, dans la transition a, on ne tiendra pas compte de la valeur 1,18 trouvée pour le calcium, car elle résulte du rapport de petites différences. Pour les bornes c et d de la transition dispersive, qui est de catégorie 2, on lira la valeur de T_2 correspondant aux points P et Q sur le diagramme des iso-T (fig. 3). Les vitesses correspondantes sont obtenues par l'équation 13, et les positions par l'équation 14. Ces caractéristiques sont rassemblées dans la table 3.

TABLE 3

	T	r	v
a	1,04	0,314	0,314 V
b	2,32	0,154	0,154 V
c	0,43	0,621	0,621 V ₂
d	1,35	0,251	0,251 V ₂
e	2,45	0,1465	0,1465 V ₂

où V est le volume total de solution introduit dans la colonne au moment considéré, et V₂ est le volume de la deuxième alimentation. Le volume total de la première alimentation étant V_{1 tot} = 1,5 litres, on a V₂ = V - V_{1 tot} = V - 1,5.

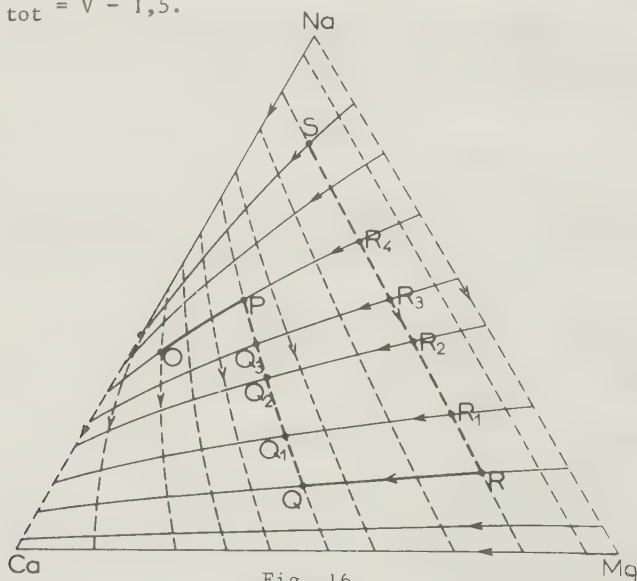


Fig. 16

Diagramme d'état de y (avec les données de départ de l'exemple)

Représentons l'ensemble du profil par exemple pour V = 1,7 litre (V₂ = 0,2 litre). On a alors :

$$v_a = 0,534 ; v_b = 0,262 ; v_c = 0,124 ; v_d = 0,0502 ; v_e = 0,0293$$

Pour obtenir une figure mieux "proportionnée", nous avons utilisé (fig. 17) en abscisse, la grandeur $\sqrt{v}$, qui permet de "dilater" les petites valeurs par rapport aux grandes. Les abscisses des bornes et discontinuités sont donc :

$$\sqrt{v_a} = 0,73 ; \sqrt{v_b} = 0,512 ; \sqrt{v_c} = 0,352 ; \sqrt{v_d} = 0,224 ; \sqrt{v_e} = 0,171$$

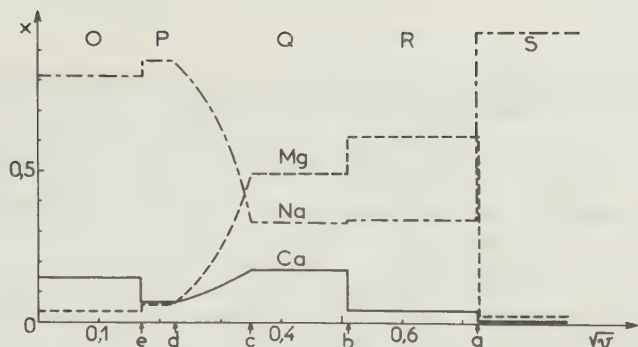


Fig. 17

Profil après introduction de la 2ème alimentation mais avant toute interférence ($V_2 = 0,2$ l) (correspondant au trajet OPQRS)

Pour la construction de la transition dispersive, il convient de prendre 2 ou 3 points intermédiaires entre P et Q et d'opérer comme pour ces derniers : lecture de T_2 sur le diagramme des iso-T, calcul de la vitesse et de la position.

3 - Construction du profil au moment de la jonction cb (fig. 18)

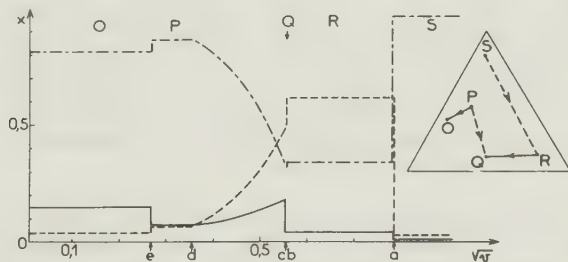


Fig. 18

Profil au moment de la jonction cb ($V_2 = 0,49$ l) (trajet OPQRS)

L'examen des vitesses des diverses bornes et discontinuités révèle que $r_c > r_b$, de sorte que la borne aval c de la transition dispersive va rattraper la discontinuité b. La jonction se fera pour un volume d'alimentation, tel que :

$$v_c = v_b, \text{ soit } r_c (V - V_{1 \text{ tot}}) = r_b V$$

soit encore

$$V = V_{cb}^o = \frac{r_c V_{1 \text{ tot}}}{r_c - r_b} = 1,99 \text{ litre (soit } V_2 = 0,49 \text{ litre)}$$

et

$$v_c = v_b = v_{cb}^o = 0,306$$

Les positions de a, d, e, sont obtenues comme précédemment, en multipliant les vitesses r_a par $V = 1,99$, r_d et r_e par $V_2 = 0,49$.

4 - Phénomènes d'interférence entre les deux transitions (fig. 19)

Au moment de la jonction cb, la vitesse de la discontinuité est encore $r_b = 0,154$; nous allons voir qu'elle va décroître continuellement par la suite. D'autre part, la vitesse de la borne d (la composition la moins "rapide" de la transition dispersive) est $r_d = 0,251$. Il en résulte que l'ensemble de la transition dispersive rattrapera la discontinuité cb, et que, par conséquent, la borne commune de la transition dispersive et de la discontinuité, aura une composition variable.

Pour le profil du calcium, ce phénomène est le processus bien connu en chromatographie classique, de l'étalement d'un pic dont le front aval est stable, le front amont dispersif (40 par exemple). Mais ici, il ne s'agit pas d'un pic isolé, ni d'un constituant unique, de sorte qu'il n'est pas possible d'écrire un bilan de matière simple comme celui de WEISS (40). Pour les mêmes raisons, il est difficile d'utiliser la méthode d'intégration graphique suggérée par TUDGE (41). Bien que théoriquement applicable ici, elle ne l'est plus au stade suivant du processus, qui, comme nous le verrons, met en jeu un deuxième phénomène d'interférence.

Par contre, cet exemple présente une analogie profonde avec ceux plus simples, présentés par GLUECKAUF pour les systèmes à isothermes de Langmuir (24). On se reportera à cet article pour comparaison. Cependant la méthode de GLUECKAUF est basée sur les expressions analytiques des courbes de transition, et sur le fait que tous les constituants ne sont pas présents dans l'ensemble du profil. Ici, nous n'avons pas de solutions analytiques, et aucune simplification n'apparaît par suite de l'annulation de l'une ou l'autre concentration.

Il est donc nécessaire de développer une méthode nouvelle et qui soit basée sur l'utilisation des diagrammes triangulaires. Avant d'exposer cette méthode, faisons quelques remarques d'ordre général.

Nous venons de montrer que l'une des bornes de la discontinuité cb est variable, et que sa composition évolue suivant la transition dispersive d, cb. Autrement dit, tous les points de cette transition coïncident successivement avec cette borne. Dans le diagramme d'état, le point représentatif de cette borne variera de Q à P. Or, les deux bornes de la discontinuité doivent toujours rester cohérentes, c'est à dire qu'elles doivent toujours satisfaire les bilans de matière, et par conséquent, leurs points représentatifs doivent se trouver sur un même chemin. Il en résulte que si l'une des bornes est en Q_1 , l'autre devra être en R_1 , sur le chemin de catégorie 2 passant par Q_1 (voir diagramme d'état de la figure 16). Donc, les deux bornes de la discontinuité varient de façon concomitante. Comme d'autre part le palier R existe toujours, il y a apparition d'une transition dispersive joignant la discontinuité à ce palier (figure 19).

Cette transition est représentée par exemple par R_1R dans le diagramme d'état. Le trajet complet à ce stade est représenté schématiquement sur le triangle de la figure 19.

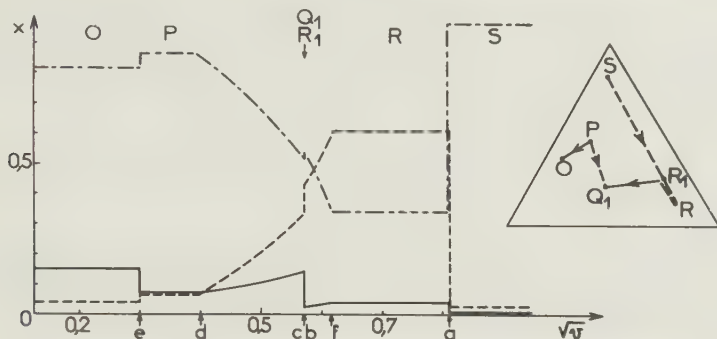


Fig. 19

Profil pendant l'interférence cb (et trajet schématique correspondant) ($V_2 = 0,62$)

5 - Méthode de construction du profil pendant l'interférence cb

Le principe de la méthode est le suivant :

- On donne une petite variation à la borne Q de la discontinuité, le long de la transition PQ , définissant ainsi une nouvelle composition Q' . On suppose que pendant cette variation, la vitesse de la discontinuité est pratiquement constante, et égale à la vitesse originale r_b .

- On exprime alors la position de la discontinuité en fonction de V

$$v_{cb}^- = v_{cb}^0 + r_b (V - V_{cb}^0) \quad (15)$$

(V_{cb}^0 et v_{cb}^0 ont été calculés au titre précédent)

- On exprime la vitesse et la position de la composition Q' à partir de la valeur de T_2 en ce point (lue sur le diagramme des iso- T) ou calculée à partir de l'équation caractéristique, ou à partir de l'équation pour dT/dx établie dans l'appendice de la 1ère partie), soit :

$$v_{Q'} = r_{Q'}, V_2 = r_{Q'} (V - V_{1 \text{ tot}}) \quad (16)$$

- On égale v_{cb} à $v_{Q'}$, et on résout les deux équations 15 et 16 par rapport à V et v_{cb} . On appelle V_{cb}^* et v_{cb}^* les valeurs obtenues.

- A partir des compositions de Q' et son homologue R' , on calcule la vitesse r_{cb} de la nouvelle discontinuité, et on répète les mêmes opérations, en prenant pour origine des temps et des positions, les valeurs V_{cb}^* et v_{cb}^* calculées :

$$v_{cb} = v_{cb}^* + r_{cb} (V - V_{cb}^*) \quad (17)$$

- On répète ces opérations de proche en proche, retraçant ainsi l'histoire de la discontinuité.

Les calculs nécessités par la méthode exposée ci-dessus sont assez longs si l'on veut une précision convenable. Nous utilisons ici une version un peu plus expéditive : le long de la transition PQ, on prend plusieurs points Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 , et leurs homologues le long de RS, soit R_1, R_2, R_3, R_4 (figure 16).

Pour chacun de ces couples, on calcule les $\Delta y / \Delta x$ d'où les vitesses des discontinuités correspondantes.

On procède alors comme indiqué ci-dessus, mais au lieu de considérer une variation différentielle de composition, on considère une variation finie, et on suppose qu'entre QR et Q_1R_1 , la discontinuité se propage à une vitesse qui est la moyenne des vitesses de QR et Q_1R_1 .

On procède ensuite de même entre Q_1R_1 et Q_2R_2 , etc...

6 - Calcul du profil pendant l'interférence cb

Nous donnons à titre d'exemple les détails du calcul entre QR et Q_1R_1 . Nous avons calculé précédemment, pour QR :

$$r_{cb}^0 = r_b = 0,154$$

Pour la discontinuité Q_1R_1 , on a

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = 2,85, \text{ d'où } r_{cb} = 0,112$$

La vitesse moyenne de la discontinuité entre ces deux états

est :

$$r_m = (0,154 + 0,112) / 2 = 0,133$$

Par ailleurs, pour le point Q_1 , on a $T_2 = 0,54$ donc $r_{Q_1} = 0,528$. Les équations de position sont alors (cf. équations 15 et 16) :

$$v_{cb} = v_{cb}^0 + r_m (V - v_{cb}^0) = 0,306 + 0,133 (V - 1,99)$$

$$v_{Q_1} = r_{Q_1} (V - v_{1 \text{ tot}}) = 0,528 (V - 1,5)$$

En faisant $v_{cb} = v_{Q_1}$, on trouve :

$$V = v_{R_1}^0 = 2,12 \quad (v_2 = 0,62) \quad \text{et} \quad v_{cb} = 0,327$$

On peut vérifier que le phénomène de rattrapage est suffisamment rapide pour que l'approximation faite sur la vitesse de la discontinuité n'ait que peu d'importance : si on avait pris $r_m = 0,154$, le résultat n'aurait pratiquement subi aucun changement.

Les mêmes calculs, effectués successivement pour les positions

Q_2R_2 , Q_3R_3 , PR_4 donnent les résultats résumés dans le tableau ci-dessous.

TABLE 4

	V_{Ri}°	V_2	v_{cb}
QR	1,99	0,49	0,304
Q_1R_1	2,12	0,62	0,327
Q_2R_2	2,43	0,93	0,360
Q_3R_3	2,69	1,19	0,383
P^3R_4	3,18	1,68	0,422

La nouvelle transition (bc, f sur le profil de la figure 19) est construite de la façon suivante :

La position de la borne f est donnée par l'équation suivante :

$$v_f = r_f (V - V_{cb}^{\circ}) + v_{bc}^{\circ} \quad (18)$$

avec

$$(T_2)_R = 0,5, \text{ d'où } r_f = 0,559 ; V_{cb}^{\circ} = 1,99 \text{ et } v_{bc}^{\circ} = 0,306$$

La position d'un point quelconque de cette transition, par exemple R_1 , est obtenue en prenant comme origine des temps et des positions le moment et la position où ce point R_1 apparaît comme borne de la discontinuité cb (soit $V = 2,12$, $v_{cb} = 0,327$ valeurs calculées ci-dessus, dans ce cas précis). On écrit alors :

$$v_{R1} = 0,327 + r_{R1} (V - 2,12)$$

où r_{R1} est obtenue à partir de $(T_2)_{R1}$, lue sur les courbes iso-T (soit $r_{R1} = 0,46$). La figure 19 représente le profil obtenu pour $V = 2,12$; ($v_a = 0,665$; $v_{cb} = 0,327$; $v_d = 0,155$; $v_e = 0,09$; $v_f = 0,726$).

Le processus d'interférence cb est terminé lorsque la borne d coïncide avec cb, donc, d'après la table 4, pour

$$V_{dcb}^{\circ} = 3,18 \text{ et } v_{dcb}^{\circ} = 0,422$$

7 - Interférence de f et a (figure 20)

Nous avons établi plus haut les équations de propagation des bornes f et a :

$$v_f = 0,559 (V - 1,99) + 0,306$$

$$v_a = 0,314 V$$

La vitesse de f ($r_f = 0,559$) est supérieure à celle de a ($r_a = 0,314$), par conséquent il y aura interférence de f et a. Le temps où se produit la jonction est obtenu en écrivant que $v_f = v_a$. D'où

$$V = V_{fa}^{\circ} = 3,28 ; v = v_{fa}^{\circ} = 1,03$$

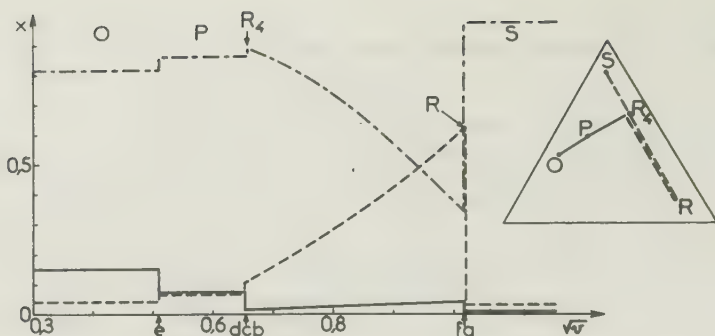


Fig. 20

Profil au moment de la jonction fa et après la jonction dcb (et trajet schématique correspondant) ($V_2 = 1,78$ l)

En nous reportant au tableau des positions de la discontinuité (table 4), nous remarquons que cette valeur de V est un peu supérieure à celle pour laquelle la discontinuité cb est en position PR_4 , autrement dit, pour laquelle la borne d a effectué la jonction avec la discontinuité cb ($V = 3,18$). Après cette jonction, la discontinuité dcb ne varie plus, sa vitesse étant égale à la vitesse limite :

$$r_{dcb} = 0,0705$$

Nous pouvons alors représenter le profil au moment de la jonction fa (fig. 20). La position de la discontinuité dcb est donnée par :

$$v_{dcb} = 0,422 + 0,0705 (V - 3,18)$$

avec

$$V = 3,28 \quad \text{on trouve} \quad v_{dcb} = 0,429$$

d'autre part

$$v_e = 0,1465 \times (3,28 - 1,5) = 0,2605$$

A partir de la jonction fa, on peut calculer le profil d'interférence entre f et a de la même façon que pour la discontinuité cb. Remarquons qu'ici, les deux bornes de la discontinuité (RS , R_1S , R_2S , etc...) sont toujours situées sur un même chemin, donc cohérentes. On n'assistera donc pas à l'apparition d'une nouvelle transition, comme cela a été le cas pour cb.

Illustrons la construction d'un profil d'interférences fa. Dans le diagramme d'état, l'interférence entre f et a se traduit par une régression du point R le long du chemin RS (fig. 21). Pour construire le profil au moment où R_1 par exemple est borne de la discontinuité, on calcule la vitesse moyenne r_{fa} de la discontinuité entre R et R_1 , puis on écrit les équations de propagation suivantes, que l'on résout en V et v_{fa} :

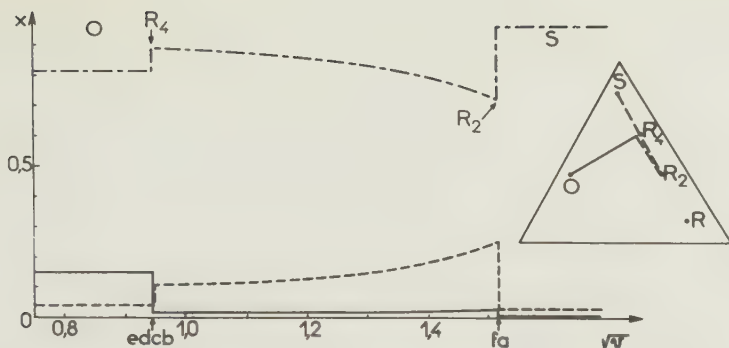


Fig. 21

Profil après les jonctions e, dc, b et fa (et trajet schématique correspondant) ($V_2 = 6,8$ l)

$$v_{fa} = v_{fa}^{\circ} + r_{fa} (V - V_{fa}^{\circ})$$

$$v_{R1} = v_{R1}^{\circ} + r_{R1} (V - V_{R1}^{\circ})$$

d'où

$$V = \frac{v_{fa}^{\circ} - v_{R1}^{\circ} + r_{R1} V_{R1}^{\circ} - r_{fa} V_{fa}^{\circ}}{r_{R1} - r_{fa}}$$

avec

$$v_{fa}^{\circ} = 1,03 ; V_{fa}^{\circ} = 3,28 \text{ calculés précédemment.}$$

On opère ensuite de la même façon entre R_1 et R_2 , en utilisant une nouvelle valeur moyenne r_{fa} entre ces deux positions ; les nouvelles valeurs de v_{fa}° et V_{fa}° sont celles résultant du calcul précédent, et les nouvelles valeurs de V_{R1}° et v_{R1}° sont données par la table 4, r_{R1} étant calculé à partir des T_2 lus sur les courbes iso-T.

L'ensemble des données et calculs relatifs à ces opérations, est rassemblé dans la table 5, et les résultats (c'est à dire les valeurs successives de V et v_{fa}), dans la table 6.

TABLE 5

R_i	R	R_1	R_2	R_3	R_4	S
v_{Ri}° } table 4	0,306	0,327	0,360	0,383	0,422	
V_{Ri}	1,99	2,12	2,43	2,69	3,18	
T_2	0,50	0,65	0,94	1,23	1,72	
r_{Ri} (Eq.13)	0,559	0,459	0,331	0,272	0,196	
y_{Na}	0,150	0,265	0,405	0,490	0,600	0,800
x_{Na}	0,340	0,535	0,720	0,806	0,880	0,967
$\Delta y = y_{Ri} - y_S$	0,650	0,535	0,395	0,310	0,200	
$\Delta x = x_{Ri} - x_S$	0,627	0,432	0,247	0,161	0,087	
$T = \Delta y / \Delta x$	1,04	1,24	1,60	1,925	2,30	
r_{RiS} (Eq.13)	0,314	0,270	0,276	0,183	0,155	
$r_{fa} = \frac{r_{RiS} + r_{Ri+1}^S}{2}$	0,292	0,243	0,200	0,169		

TABLE 6

	R_1	R_2	R_3	R_4
V	4,3	8,3	13,72	46,70
v	1,33	2,30	3,38	8,93

8 - Interférence de e et dcb et profil final

Nous avons vu que la vitesse de dcb s'est stabilisée à $r_{dcb} = 0,0705$, alors que $r_e = 0,1465$. Il y aura donc encore interférence de e et dcb, pour un volume tel que :

$$v_e = 0,1465 (V-1,5) = v_{dcb} = 0,422 + 0,0705 (V-3,18)$$

soit

$$V = 5,5 \text{ litres } (V_2 = 4 \text{ litres}) \text{ et } v_{edcb}^0 = 0,586$$

Les deux transitions e (OP) et dcb (PR_4) étant situées sur un même chemin, sont cohérentes, et donnent donc, après leur jonction, une transition unique dont la vitesse est calculée à l'aide des $\Delta y/\Delta x$ entre O et R_4 .

	O	R_4	Δ	
y_{Ca}	0,570	0,125	0,445	$\Delta y/\Delta x = 3,375$
x_{Ca}	0,147	0,015	0,132	$r_{edcb} = 0,109$

et la position est donnée par :

$$v_{edcb} = 0,586 + 0,109 (V-5,5)$$

Nous notons que la vitesse de cette transition est inférieure à celle de fa, et par conséquent, il n'y aura pas d'autre phénomène d'interférence.

Le profil tend donc vers une configuration analogue à celle qui serait obtenue si on introduisait une alimentation de composition O dans une colonne initialement entièrement à la composition S. (trajet OR_4S) : les vitesses des deux transitions finales sont les mêmes, les compositions des trois paliers également ; les positions de ces transitions différeront cependant.

La figure 21 montre un profil obtenu pour $V = 8,3 \text{ l}$, entre la fin des interférences et la stabilisation de la transition fa. La figure 22 ($V = 45,2 \text{ l}$) correspond à la stabilisation de la transition fa, et représente donc la configuration finale.

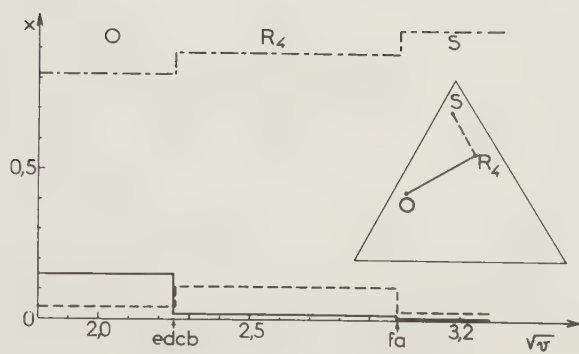


Fig. 22

Profil final après stabilisation ($V_2 = 45,2$ l)

III - DISCUSSION DU MODELE

A - HYPOTHESES DE BASE

La première et la plus importante des hypothèses sur lesquelles repose le modèle, est l'hypothèse de l'équilibre instantané entre solution et résine. Bien que peu réaliste, elle se justifie à postériori par la simplicité et le caractère général des développements qu'elle permet, mais aussi par la valeur des informations qualitatives et quantitatives que l'on peut en déduire, et par les difficultés soulevées par les modèles cinétiques. Considérons ces divers points en détail.

Le travail présenté ici, illustre comment il est possible de traiter les systèmes à n constituants, et d'établir des règles et méthodes simples. Or, même les modèles cinétiques les plus simples jusqu'à présent ne permettaient pas de prendre en considération autre chose que les systèmes binaires (3,4). Cependant récemment, une théorie a été proposée qui permet de traiter les systèmes ternaires (5). Or, cette théorie se base elle-même sur les résultats du modèle d'équilibre, et permet d'étayer ce dernier.

En effet, CLAZIE (5) a indiqué que, après une période initiale de formation, la composition des paliers, la position et la vitesse du "centre de gravité" des transitions, et la nature stable ou dispersive de leur forme, ne dépendent que des relations d'équilibre et non des effets cinétiques. Une partie de ces propriétés est d'ailleurs bien connue en chromatographie pour les équilibres linéaires (6 par exemple) : pour la propagation d'un "pic" de concentration, la dérivée du premier moment (qui mesure la vitesse de propagation du centre de gravité du pic) est déterminée par les relations d'équilibre, alors que la dérivée du deuxième moment (qui mesure l'étalement du pic) est déterminée par les phénomènes cinétiques.

Pour appliquer le modèle de CLAZIE à une transition stable faisant intervenir trois espèces, il est nécessaire de connaître les compositions des paliers adjacents à cette transition et la vitesse de propagation de cette transition (c'est à dire la valeur de $1/T$ de son

centre de gravité). Ces quantités étant obtenues à l'aide du modèle d'équilibre, ce dernier n'apparaît plus seulement comme une première approximation, mais devient une étape nécessaire à l'application de théories plus raffinées.

En ce qui concerne les transitions dispersives, l'effet dispersif dû à l'équilibre défavorable agit dans le même sens que les divers effets cinétiques. Pour peu que les affinités des espèces en présence ne soient pas très voisines, les effets cinétiques pourront souvent être négligés par rapport à l'effet d'équilibre (7, p. 479-485).

L'application d'un modèle d'équilibre cesse d'être intéressante pour des modes opératoires "extrêmes". Par exemple pour une vitesse très élevée de passage de la solution, pour une cinétique d'échange très lente, les effets cinétiques deviennent primordiaux. Les paliers théoriques ne sont plus atteints, il y a interférence entre des transitions successives. Les conclusions relatives à ces paliers, et par conséquent aux transitions elles-mêmes, ne sont plus valables.

Enfin, on peut dire que dans l'état actuel des choses, les théories cinétiques elles-mêmes, pour les situations pour lesquelles elles existent, ne donnent que des résultats qualitativement corrects.

"Dans les systèmes complexes, même l'utilisation de la simple théorie de l'équilibre peut être préférable à de longs calculs qui ne donnent que des résultats légèrement plus précis" (7, p. 483).

La deuxième hypothèse est celle de l'absence de "réactions secondaires". Nous entendons par là que nous considérons l'échange d'ions pur et simple entre la résine et la solution. Il est clair qu'en pratique, on peut se placer dans une situation où ne se produisent pas de réactions proprement dites, telles que neutralisation, précipitation, réactions chimiques, etc... On peut de même considérer un système constitué uniquement d'électrolytes forts, de sorte que l'on n'ait pas à prendre en considération les équilibres de dissociation. Cependant, même pour ces systèmes, il peut se produire des phénomènes de partage par équilibre de DONNAN (pénétration d'électrolyte dans la résine). On trouvera une discussion détaillée de ce phénomène par exemple par TREMILLON (8, chapitre 1) et HELFFERICH (7, chapitre 5). Il en ressort que pour des résines du type sulfonate et pour des solutions assez diluées, on peut en général, négliger cet effet.

La troisième hypothèse concerne l'hydrodynamique, liée à la granulométrie et à l'empilement des grains de résine. Nous supposons un lit homogène et un écoulement idéal. Il est clair que ces hypothèses ne sont pas réalistes, mais on peut cependant se rapprocher plus ou moins d'une telle situation en pratique, tout au moins à l'échelle du laboratoire, en prenant des précautions spéciales concernant la granulométrie, l'empilement des grains, et en opérant à débits faibles et bien contrôlés.

Remarquons que la théorie présentée ici, avec l'hypothèse de l'équilibre, s'applique en principe à toute hydrodynamique, pourvu qu'elle soit stable et entièrement connue. En effet, supposons qu'il existe un profil de vitesse connu, symétrique ou non, dans la colonne, et que nous connaissions les lignes de courant. Il est toujours possible d'appliquer la théorie séparément à des tubes de courant, et de définir un profil pour chaque tube. Une description globale de la colonne résulterait alors de l'intégration de ces distributions. Nous concluons que l'hypothèse d'hydrodynamique idéale n'est pas une limitation intrinsèque de la présente théorie.

La dernière hypothèse concerne le mode opératoire considéré : on introduit une solution de composition constante dans une colonne initialement uniformément saturée. Ce mode opératoire "élémentaire" est bien sûr réalisable en pratique, mais on pourra objecter qu'il présente un champ d'application apparemment limité. La seule technique chromatographique qui correspond à ce modèle est l'analyse frontale, qui se présente comme un cas particulier de la présente théorie, et au demeurant, est bien connue depuis longtemps (9,10) dans son aspect classique (introduction d'un mélange dans une colonne ne contenant initialement qu'une seule espèce). Dans une certaine mesure, le développement par déplacement ou élution relèvent aussi de la théorie.

En fait, c'est quand on s'éloigne de cet aspect classique que la présente théorie apporte des informations nouvelles : ainsi dans le cas de l'adoucissement d'une eau salée considéré plus haut. Encore dans ce cas là ne se trouve-t-on pas, en pratique, en présence d'une colonne uniformément saturée. En effet, la fixation ne sera pas poursuivie jusqu'à saturation complète, et la régénération ne sera pas effectuée à 100 %.

Supposons par exemple qu'il existe une distribution des compositions non-uniforme dans la colonne, au voisinage de l'extrémité aval, la distribution étant uniforme dans le reste de la colonne. Lors de l'introduction de l'alimentation, la distribution non-uniforme sera en grande partie ou en totalité "expulsée" de la colonne avant que la nouvelle distribution engendrée par l'alimentation ait pu interférer avec elle. Dans ce cas, l'application du modèle n'est modifiée en rien.

Si par contre, la distribution non-uniforme se trouve au voisinage de l'extrémité amont de la colonne, il y aura interférence. Ce phénomène d'interférence, pour une distribution non-uniforme quelconque, est assez mal connu, mais peut être traité mathématiquement (2). Pour une distribution résultant d'un changement discontinu antérieur de l'alimentation, nous sommes ramenés au type de situation discutée dans le troisième exemple ci-dessus (processus chromatographique). Nous avons fait à ce propos la remarque importante que la distribution finale obtenue (en supposant la colonne suffisamment longue) est qualitativement la même que si la colonne était saturée uniformément. Cette remarque reste valable dans le cas considéré ici d'une distribution non-uniforme quelconque, localisée au voisinage de l'extrémité amont.

En conclusion, nous dirons que le mode opératoire élémentaire considéré à un caractère de généralité assez grand, puisque d'une part, il concerne directement un certain nombre de situations pratiques, d'autre part il permet d'étudier, moyennant quelques complications, des processus "dérivés", et il constitue le point de départ de l'étude des processus arbitraires. En effet, HELFFERICH et KLEIN (2) ont développé un programme permettant de construire des profils comprenant une dizaine d'espèces distinctes, avec des variations arbitraires de l'alimentation. La méthode de calcul est basée sur les solutions analytiques du mode élémentaire. Bien que valable seulement pour les systèmes à facteurs de séparation constants, elle permet d'espérer une extension à des relations d'équilibre plus générales.

B - RELATIONS D'EQUILIBRE

Les relations d'équilibre du type action de masse, sont admises très généralement pour l'échange d'ions (7;8 chapitre 1,11,12,13, 14 par exemple). Bien que la différence de comportement entre systèmes homovalents et systèmes hétérovalents (espèces de valences différentes) soit reconnue, aucune théorie générale des colonnes ne semble jusqu'à présent avoir pris en considération des systèmes hétérovalents, à l'exception des travaux partiels de KLEIN et al. (11) et FRISCH et Mc GARVEY (13).

L'étude générale de ces systèmes permet donc d'étendre considérablement le champ d'action de la théorie, mais même le modèle d'équilibre adopté ici est loin d'être entièrement satisfaisant. En effet, nous avons toujours supposé les coefficients d'équilibre constants. Or si cette hypothèse peut être justifiée dans un domaine assez étroit, elle ne semble pas l'être dans l'ensemble du domaine de composition à concentration totale constante.

A titre d'exemple, nous avons étudié expérimentalement les équilibres du calcium, du magnésium et du sodium, à une concentration totale de 0,62 équivalents/litre (celle de l'eau de mer "normale") et à des multiples de cette concentration, avec la résine Amberlite IR-120, dans des domaines où aucune des concentrations n'est négligeable. Les résultats sont présentés dans l'Appendice B. Nous ne donnerons que deux résultats ici, à titre indicatif :

C	0,62 éq/l	0,62
x_{Ca}	0,01	0,100
x_{Mg}	0,05	0,25
x_{Na}	0,94	0,65
K_{Na}^{Ca}	12,4	34
K_{Mg}^{Na}	4,7	13
α_{Mg}^{Ca}	2,6	2,6

On note que les coefficients d'équilibre "di-monovalents" (K_{Na}^{Ca} , K_{Na}^{Mg}) correspondant aux deux compositions considérées, diffèrent presque par un facteur 3, et on peut anticiper des différences encore plus grandes pour des compositions encore plus "éloignées" (voir appendice B). On peut rapprocher ces résultats de ceux de DUNCAN et LISTER (14), de REICHENBERG (15) et de AMES (32), portant sur des systèmes binaires. L'hypothèse des coefficients constants n'est donc absolument pas valable pour un tel système.

Par contre, le coefficient d'équilibre entre les ions divalents est relativement constant. A 0,62 éq/litre, pour 20 compositions situées dans un domaine limité par les concentrations suivantes :

$$x_{Na} \quad (0,55 ; 0,94) ; x_{Ca} \quad (0,01 ; 0,150) ; x_{Mg} \quad (0,05 ; 0,35)$$

la valeur moyenne de α_{Mg}^{Ca} est 2,86 avec un écart maximum de 10 %. On peut donc dire que pour les espèces d'égale valence, l'hypothèse du facteur de séparation constant peut être raisonnable, du moins pour certains systèmes, même en présence d'une espèce de valence différente.

Dans ces conditions, quel peut être l'intérêt de la théorie basée sur des coefficients constants pour les systèmes hétérovalents ? Tout d'abord, il est clair que l'on peut être amené à travailler dans un domaine de compositions étroit de telle sorte que l'on puisse raisonnablement prendre une valeur moyenne des coefficients dans ce domaine.

Ensuite, tous les systèmes ne présentent pas des variations aussi importantes des coefficients. Par exemple, PIERONI et DRANOFF (29) ont montré que les équilibres binaires $Cu^{++}-Na^{+}$, et $Cu^{++}-H^{+}$, avec une résine Dowex 50 W. 8, pour une concentration totale égale ou inférieure à 0,1 éq/litre, pouvaient être représentés convenablement à l'aide de coefficients d'équilibre constants, et de plus que les équilibres ternaires $Cu^{++}-Na^{+}-H^{+}$ pouvaient être décrits à l'aide des constantes binaires. On se trouverait ici dans un cas où la théorie s'applique sans problème. Il n'est d'ailleurs pas impossible qu'à ces faibles concentrations, le système $Ca^{++}-Mg^{++}-Na^{+}$ -Amberlite se comporte de la même manière.

Enfin, la plupart des aspects fondamentaux de la théorie ne sont pas affectés par la variation de ces coefficients. On peut encore écrire une équation caractéristique, dont le degré ne sera pas changé, étudier ses racines, définir un système ordonné, etc... En particulier les méthodes topologiques exposées dans la deuxième partie ne sont pas affectées. Un système ternaire ordonné aura toujours un diagramme d'état à 4 points, même si les coefficients d'équilibre varient. La variation des coefficients aura donc une influence sur les méthodes présentées essentiellement du point de vue quantitatif ; les formules, la forme des courbes seront changées, mais non les configurations. Le développement de méthodes de calcul tenant compte de cet effet fait l'objet de travaux en cours.

Dans la deuxième partie, où nous avons abordé les systèmes ternaires non-ordonnés, nous avons supposé qu'il était possible de trouver un couple de valeurs des coefficients d'équilibre tel que se produisent une ou deux inversions d'affinités. REICHENBERG (15) donne plusieurs exemples de systèmes binaires où se produisent des inversions d'affinités, en raison de variations du coefficient d'équilibre en fonction de la composition. On y trouve les cas des équilibres Cs-Li, Cs-K, Na-H, Cs-Na avec des résines du type polytyrène monosulfoné. On peut raisonnablement supposer que l'adjonction d'un troisième constituant à un tel système ne ferait pas disparaître entièrement le phénomène d'inversion.

Afin de mettre en évidence un tel phénomène, nous avons étudié expérimentalement les équilibres de Ca^{++} , Mg^{++} et Na^{+} avec diverses résines du type polystyrène sulfoné. (Amberlite IR-120, Amberlite IR-200, Allassion 32-04, Allassion C 21-Hi). Toutes ces résines, au voisinage de la composition de l'eau de mer, ont des coefficients d'équilibre du même ordre (cf. appendice B). Pour faire apparaître une inversion, il est nécessaire de se placer à des concentrations plus élevées, pour faire jouer l'effet "concentration-valence" (15, p. 238).

En effet, pour les systèmes d'espèces de valences différentes, le coefficient d'équilibre tel que nous l'avons défini (et qui est appelé en général : coefficient apparent) dépend fortement de la force ionique de la solution. Très grossièrement, on peut dire que $K_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$ et $K_{\text{Na}}^{\text{Mg}}$ sont inversement proportionnels à C, la concentration totale. Comme le facteur de séparation $\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Ca}}$ est pratiquement constant à $C = 0,62$ éq/litre, on peut supposer qu'il le sera à d'autres concentrations, donc on ne peut espérer une inversion Ca-Mg. Nous chercherons donc à détecter une inversion Mg-Na. Les résultats de l'appendice B montrent que pour l'Allassion 32-04, à $C = 1,86$ éq/litre, se produit une inversion Mg-Na, illustrée par les données suivantes :

x_{Ca}	x_{Mg}	x_{Na}	$(y/x)_{\text{Ca}}$	$(y/x)_{\text{Mg}}$	$(y/x)_{\text{Na}}$
0,034	0,176	0,790	2,25	0,80	< 0,99
0,200	0,300	0,500	2,25	0,83	> 0,60

Nous n'avons pu mettre en évidence d'inversion avec l'Amberlite IR-120 dans le domaine de composition exploré, même à des concentrations de 4,3 éq/litre (7 fois celle de l'eau de mer). Par contre, les résultats obtenus sur l'Amberlite IR - 200 à $C = 1,86$ éq/litre permettent de penser qu'une inversion Mg-Na est possible avec cette résine à plus forte concentration.

Nous avons montré dans la deuxième partie que, si les coefficients d'équilibre étaient constants, une condition nécessaire pour l'existence de deux inversions dans un système ternaire est que l'une des espèces ait une valence supérieure à la somme des deux autres. Il faudrait donc introduire une espèce trivalente ou quadrivalente. De tels

systèmes n'ont été étudiés jusqu'à présent que sur le plan des équilibres binaires. Les travaux de AMES (32) pour les équilibres $Y^{+++}-Na^+$, $S_1^{++}-Na^+$, $Ce^{+++}-S_1^{++}$, $Ce^{+++}-Na^+$, avec la Zeolite 13x (Linde C₀), montrent que les isothermes binaires mettant en jeu l'un des ions trivalents Y^{+++} ou Ce^{++} comportent toutes une inversion d'affinité (isothermes sigmoïdes).

Au lieu d'utiliser une relation d'équilibre mettant en jeu les fractions ioniques et un coefficient d'équilibre apparent, il est possible d'avoir recours à un modèle plus raffiné, faisant intervenir les affinités et un coefficient d'équilibre "rationnel". Un tel coefficient serait alors, espérons-nous, "plus constant". Les difficultés de cette opération sont très bien illustrées dans les textes de HELFFE-RICH (7, chapitre 5) et REICHENBERG (15) et l'article de AMES (32). Déjà pour les systèmes d'espèces de valence 1, on se heurte à des difficultés pour définir un état standard ou un état de référence.

C - COMPARAISON AVEC D'AUTRES RESULTATS

Résultats expérimentaux

Peu d'expériences mettant en jeu plusieurs espèces ont été faites à ce jour et qui soient de nature à illustrer de façon générale la présente théorie. Citons les expériences de WICKE (16) et RACHINSKII (23) par exemple, sur l'adsorption d'un constituant unique, qui illustrent fort bien l'existence de transitions stables et de transitions dispersives ; les expériences du type analyse frontale (9,17 par exemple) et développement (18) qui illustrent l'existence et le nombre de paliers et transitions intermédiaires ; les expériences de traitement de l'eau de mer et d'eau saumâtre réalisées à l'Université de Californie (5,20) ; les expériences publiées par COATES et GLUECKAUF (19) ; celles de DRANOFF et LAPIDUS (21), COONEY et LIGHTFOOT (22). Ces expériences ne portent sur l'adsorption de une ou deux espèces, ou l'échange de trois espèces ioniques.

Les expériences mettant en jeu un nombre plus élevé de constituants sont du type chromatographique (donc impliquant des variations successives ou continues de la composition de l'alimentation). Outre que les systèmes considérés ont en général des équilibres linéaires (concentrations très faibles), les auteurs s'intéressent en général à la composition de l'effluent de la colonne, c'est à dire aux pics séparés des divers constituants, sans considérer les phénomènes complexes qui amènent cette séparation. Ceux-ci relèvent alors de l'extension de la théorie de ces processus, de la manière exposée dans le chapitre précédent, et par GLUECKAUF (24) par exemple.

Phénomènes autres que l'échange d'ions ou l'adsorption

On trouvera des indications à l'appui de certains aspects de la théorie (nombre de zones des profils en particulier) dans des domaines

autres que l'échange d'ions ou l'adsorption. En effet, nous avons montré dans la première partie, que le nombre minimum de transitions qui peuvent se produire dans un profil est égal au nombre d'espèces transférables couplées (moins une dans le cas de l'échange d'ions). Cette propriété se retrouve dans des systèmes où les entités transférables ne sont pas toutes des espèces chimiques.

En particulier, dans les phénomènes d'adsorption non-isotherme sur colonnes, la chaleur joue le rôle d'une espèce transférable, et on observera des profils à deux transitions (26,27,28). Plusieurs auteurs (28,30,31) proposent des traitements mathématiques semi-analytiques ou numériques d'un tel processus, pour l'adsorption non-isotherme d'un constituant. Il est à noter que AMUNDSON et al. (30) utilisent également le diagramme d'état pour représenter leurs solutions.

On note également des analogies avec des processus apparemment très éloignés. Par exemple, lors de l'humidification d'une fibre textile (33,34), le couplage entre les processus d'adsorption et de dégagement de chaleur donne naissance à un "train" de deux ondes, qui sont cette fois localisées dans l'espace, mais distribuées dans le temps, et non plus distribuées dans le temps et l'espace, comme dans le cas d'une colonne. On peut imaginer que la superposition d'un écoulement ou processus purement diffusionnel considéré, donnerait alors naissance à un train d'ondes distribué dans l'espace, par "séparation" des deux ondes. De même, on peut tracer un parallèle avec les phénomènes de réduction en haut fourneau (35) où se produisent des profils comportant plusieurs transitions, et avec d'autres phénomènes de propagation d'ondes (36).

Modèles numériques

Plusieurs modèles et méthodes mathématiques ont été présentés qui permettent de calculer numériquement des profils pour des systèmes à plusieurs entités transférables (5,27,28,30,37,38,39). Certains résultats de ces calculs viennent d'être discutés. Nous mentionnerons les calculs de PANDYA (37) sur le système $\text{Ca}^{++}\text{-Mg}^{++}\text{-Na}^+$ qui sont en accord avec la présente théorie.

NOTATIONS

- $a, b, c, \dots$: désignent les discontinuités ou les bornes des transitions dispersives
 C : concentration totale de la solution, équivalents/litre
 G : fonction définie par l'équation 2 (exemple 2)
 g_i : $i^{\text{ème}}$ racine de l'équation $G=0$, par ordre de grandeurs croissantes
 $i, j, k, \dots$: indices ou numéros d'ordre des espèces, rapports de partage, valeurs propres, transitions ou paliers
 K_{ij} : coefficient d'équilibre de la loi d'action de masse, entre les espèces i et j
 n : nombre total de constituants ; indice désignant la dernière espèce par ordre de rapports de partage croissants
 Q : capacité unitaire d'échange de la résine (équivalents/litre)
 r : vitesse de propagation d'une composition ou d'une discontinuité (définie par l'équation 13) sans dimension
 T : paramètre de percolation (défini par l'équation 10) sans dimension
 T_i : $i^{\text{ème}}$ racine de l'équation caractéristique
 T_{in} : valeur de T_i au point où la concentration du constituant n s'annule
 v : volume de colonne en amont de la position considérée (litres)
 $v_a, v_b, v_{cb}, \dots$: valeurs de v pour les bornes ou discontinuités $a, b, cb, \dots$
 v_{cb}^0 : valeur de v au moment de la jonction de deux bornes c et b
 V : variable de temps, volume de solution introduite dans la colonne (litres)
 V_{cb}^0 : valeur de V au moment de la jonction de deux bornes c et b
 V_{RI}^0 : valeur de V au moment où une composition RI apparaît dans la transition
 x_i, y_i : fractions ioniques équivalentes de l'espèce i dans la solution et la résine, respectivement
 x_{in}, y_{in} : valeur de x_i ou y_i au point où x_n s'annule
 $(y_{in})_j$: valeur de y_{in} dans la transition j
 α_j^i : facteur de séparation entre les espèces i et j (sans dimension)
 γ_i : paramètre défini par l'équation 1, exemple B
 ϵ : porosité du lit
 v_i, v_j : valences des espèces ioniques i et j

REFERENCES

- 1 GLUECKAUF E. - Disc. Faraday Soc., 1949, 67, 12
- 2 HELFFERICH F.G., KLEIN G. - Monographie à paraître chez M. DEKKER, New-York
- 3 VERMEULEN T. - Advances in Chemical Engineering, Vol. 2, P. 147, Academic Press 1958
- 4 HELFFERICH F.H. - Chap. 2 dans "ION-EXCHANGE" J.A. MARINSKY, M. DEKKER, New-York, 1966
- 5 CLAZIE R.N., KLEIN G., VERMEULEN T. - Sea Water Conversion Laboratory, Université de Californie, Berkeley, Rapport n° 67-4
- 6 GIDDINGS J.C. - Dynamics of Chromatography, part 1, Principles and Theory, M. DEKKER, New-York, 1965
- 7 HELFFERICH F.H. - Ion Exchange, Mc Graw Hill, New-York, 1962
- 8 TREMILLON B. - Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthier-Villars, 1965
- 9 TISELIUS A. - Arkiv. Kemi, Min. Geol. 1940, B 14, n° 22
- 10 CLAESSEN S. - Ibid, 1946, A 23, n° 1
Ibid, 1946, A 24, n° 7
- 11 KLEIN G., VILLENA-BLANCO M., VERMEULEN T. - I & EC Proc. Des. Devel. 1964, 3, 280
- 12 BAUMAN W.C., EICHHORN I. - J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2830
- 13 FRISCH N.W., Mc GARVEY F.X. - Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 1959, 55 (n° 24), 51
- 14 DUNCAN J.F., LISTER B.A.J. - Disc. Faraday Soc., 1949, 67, n° 7, 104
- 15 REICHENBERG D. - Ion-Exchange Selectivity, chapitre 7 dans "Ion-Exchange", rédacteur MARINSKY J.A.
- 16 WICKE E. - Kolloid Z., 1939, 86, 295
- 17 SHEPARD C.C., TISELIUS A. - Disc. Faraday Soc. 1949, 67, n° 7, 275

- 18 TISELIUS A. - Arkiv. Kemi, Min. Geol., 1943, A 16, n° 18
- 19 COATES J.I., GLUECKAUF E. - J. Chem. Soc., 1947, 1308
- 20 CARLSON R., CHERNEY S., RUDDICK S. - Thèses de M.S., Université de Californie, 1964-1966
- 21 DRANOFF J.S., LAPIDUS L. - Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 1648
1961, 53, 71
- 22 COONEY D.O., LIGHTFOOT E.N. - Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Devel.,
1966, 5, 25
- 23 RACHINSKII V.V., LENSII L.A. - Isv. Timiriazev. Celskokhoz. Akad.,
1966 (Bulletin de l'Académie d'Agric-
ulture Timiriazev)
- 24 GLUECKAUF E. - Proc. Royal Soc., 1946, A 186, 35
- 25 SPEDDING F.H. - Disc. Faraday Soc., 1949, 67, n° 7, 214
- 26 GETTY R.J., ARMSTRONG W.P. - Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Devel., 1964,
3, 60
- 27 LEAVITT F.W. - Chem. Eng. Prog., 1962, 58, 54
- 28 PAN C.Y., BASMADJIAN D. - Chem. Eng. Sci. 1967, 22, 285
- 29 PIERONI L.J., DRANOFF J.S. - A.I.Ch.E. J., 1963, 9, 42
- 30 AMUNDSON N.R., ARIS R., SWANSON R. - Proc. Royal Soc. 1965, A 286, 129
- 31 MEYER O.A., WEBER T.W. - A.I.Ch.E. J., 1967, 13, 457
- 32 AMES L.L. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 885
- 33 HENRY P.S.H. - Proc. Royal Soc., 1939, A 171, 215
- 34 CRANK J. - The Mathematics of Diffusion, chap. 13, Clarendon Press 1956
- 35 RIST A., BONNIVARD G. - Rev. Metallurgie, 1966, 63, n° 3, 197
Ibid, 1966, 63, n° 4, 296
- 36 LIGHTHILL M.J., WHITHAM - Proc. Royal Soc., 1955, A 229, 281
- 37 PANDYA P.J., KLEIN G., VERMEULEN T. - University of California, Sea
Water Conversion Laboratory, Rapport n° 65-2
1965
- 38 DRANOFF J.S., LAPIDUS L. - Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 1648
- 39 LAPIDUS L. - Digital Computation for Chemical Engineers, chapitre 4,
Mc Graw Hill, 1962
- 40 WEISS J. - J. Chem. Soc., 1943, p. 297
- 41 TUDGE A.P. - Can. J. Phys., 1961, 39, 1600

CONCLUSION GENERALE

La théorie présentée ici, outre son intérêt au point de vue fondamental, a une valeur qualitative très générale. En effet, elle permet de prédire le nombre de transitions d'un profil, les sens de variation relatif des diverses concentrations, les possibilités d'annulations de ces concentrations. Elle est valable quel que soit le nombre de constituants, et avec des conditions peu restrictives sur les relations d'équilibre, comparées à celles de travaux antérieurs. Elle peut s'appliquer aussi bien à l'adsorption qu'à l'échange d'ions. Ces propriétés qualitatives peuvent permettre en particulier d'étudier simplement l'effet qualitatif sur le déroulement du processus de la variation de certains paramètres (composition de l'alimentation par exemple), d'interpréter et de classer les résultats d'expériences, et de façon générale, de mieux comprendre le fonctionnement des colonnes d'échange d'ions ou d'adsorption.

Au point de vue quantitatif, la théorie est bien sûr limitée par les hypothèses d'équilibre instantané, et d'hydrodynamique idéale. Mais on peut la considérer comme une première approximation, qui permet d'atteindre certaines caractéristiques intéressantes des profils (concentrations des paliers d'équilibre, vitesse moyenne des transitions). Cependant, même dans le cadre de ces limitations, son application dans le cas général est actuellement limitée aux systèmes à trois ou quatre constituants. Des méthodes efficaces de construction des zones intermédiaires doivent être développées, pour permettre son extension à un nombre plus élevé d'espèces ioniques. De nombreux cas particuliers, où tous les constituants n'interviennent pas dans tout le profil, peuvent cependant être traités de façon simple.

Le cas particulier des systèmes à facteurs de séparation constants ou à isothermes de Langmuir, doit être mis à part : des formules simples permettent le calcul direct de tout profil dans le cas le plus général et ces calculs pourront servir d'approximation à toute situation non justiciable de la méthode générale.

On peut raisonnablement espérer que les méthodes développées dans ce travail, puissent s'appliquer à des modèles plus raffinés et/ou

à des processus plus complexes que l'échange d'ions ou l'adsorption purs. Par exemple, on peut envisager :

- de considérer des relations d'équilibre plus réalistes (en introduisant les activités, ou en considérant les coefficients d'équilibre comme des fonctions empiriques de la composition) ;
- de considérer un modèle faisant intervenir la cinétique (en superposant des effets du second ordre à la première approximation) ;
- de considérer des processus chromatographiques qui feraient intervenir des variations continues ou discontinues de la composition et/ou de la concentration totale de l'alimentation.

On peut envisager l'étude de l'adsorption non-isotherme et du réacteur chromatographique (où ont lieu simultanément des réactions chimiques et des phénomènes chromatographiques). Pour la plupart de ces processus, des théories ont été développées dans des situations relativement simples, et les méthodes présentées ici sont susceptibles de permettre leur extension.

Parallèlement, un travail expérimental systématique doit être entrepris pour confirmer la validité des propriétés démontrées : il sera intéressant en particulier de mettre en évidence, avec un système donné, les configurations de base des profils à trois et quatre constituants. D'autre part, il est nécessaire de développer des méthodes expérimentales pour caractériser les propriétés d'équilibre des résines (coefficients d'équilibre, et leur dépendance à l'égard des compositions) en présence de plusieurs constituants.

Nom de l'Etudiant : TONDEUR DANIEL

Nature de la Thèse : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

Nancy le 28 Mars 1969

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 30 Avril 1969
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot Légal N° 473 Faculté des Sciences Editeur
2ème trimestre 1969

